

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

CENTRO TECNOLÓGICO

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS

DETERMINAÇÃO DA DIFUSIVIDADE DE HIDROCARBONETOS
AROMÁTICOS EM ZEÓLITAS Y POR MÉTODOS CROMATOGRÁFICOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do
Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito à
obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Antônio Augusto Ulson de Souza, *Dr. Eng.*

Co-Orientador: Prof. Clovis Raimundo Maliska, *Ph.D.*

Ronald Olavo Schwanke

Florianópolis – SC, 18 de fevereiro de 2003.

**DETERMINAÇÃO DA DIFUSIVIDADE DE HIDROCARBONETOS
AROMÁTICOS EM ZEÓLITAS Y POR MÉTODOS CROMATOGRÁFICOS**

Por

Ronald Olavo Schwanke

Submetida como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de

Mestre em Engenharia

Especialidade: **Engenharia Química**

Prof. Antônio Augusto Ulson de Souza, Dr. Eng.

Orientador

Prof. Ph.D. Clovis Raimundo Maliska

Co-Orientador

Prof. Dr. Agenor Furigo Junior
Coordenador do Curso

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza

Prof. Ph.D. Clovis Raimundo Maliska

Prof. Dr. Moacir Kaminski

Prof. Ph.D. Hugo Moreira Soares

Prof^a Dr^a Selene M. A. Guelli. Ulson de Souza

Florianópolis, 18 de fevereiro de 2003.

Ninguém ignora tudo, ninguém sabe tudo.

Por isso, aprendemos sempre.

Paulo Freire

AGRADECIMENTOS

Ao único Deus que me confortou nos momentos difíceis e ilumina a estrada que devo seguir.

Aos meus orientadores Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza e Prof. Ph.D. Clovis Raimundo Maliska pelas horas dedicadas à discussão do trabalho, imprescindíveis à realização do mesmo, e pela paciência e incentivo na conquista deste trabalho.

À Prof^a Dr^a Selene M. A. Guelli U. de Souza, pelo auxílio e incentivo, e aos professores Ph.D. Hugo Moreira Soares e Dr. Moacir Kaminski pela participação na banca examinadora, contribuindo para este trabalho.

Ao secretário da coordenação do CPGENQ, Edvilson da Silva, pela sua atenção e auxílio.

À minha família, que mesmo longe, me apoiou e incentivou com paciência e encorajamento durante o trabalho desenvolvido.

À minha namorada Clarice que sempre esteve presente nos momentos de dificuldade e alegria com seu conhecimento e carinho.

Aos meus colegas Ricardo, Anderson, Emilly, Gabriela, Caroline, Janaina, Lucile, Rodrigo, Luciane e Jaime pelas sugestões de trabalho e por sempre terem sido amigos, e em especial ao professor e colega Juarez Souza de Oliveira pelos conhecimentos transmitidos e por ter me auxiliado nas muitas vezes que precisei.

Aos meus amigos Wagner, Mônica e Elizeu que direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

À Companhia Petroquímica do Nordeste S/A – COPENE pelos adsorventes zeolíticos cedidos para realização do trabalho.

À Agência Nacional do Petróleo – ANP pelo apoio financeiro, através do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás Natural – PRH09-ANP/MME/MCT.

ÍNDICE GERAL

LISTA DE TABELAS	x
LISTA DE FIGURAS	xi
SIMBOLOGIA	xiii
RESUMO	xvii
ABSTRACT	xix
CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO	01
CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	04
2.1 – PRINCÍPIOS FUNDAMENTAIS DA ADSORÇÃO	04
2.1.1 – EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO	06
2.1.1.1 – Adsorção Química e Adsorção Física	06
2.1.1.2 – Forças de Adsorção	08
2.1.1.3 – Energia de Adsorção	09
2.1.1.4 – Equilíbrio Monocomponente	10
2.1.1.5 – Equilíbrio Multicomponente	15
2.1.2 – CINÉTICA DE ADSORÇÃO	19
2.1.2.1 – Força Motriz Para Difusão	19
2.1.2.2 – Mecanismos de Difusão	21
<i>Difusão Através do Filme Externo à Partícula</i>	<i>22</i>
<i>Difusão nos Macroporos</i>	<i>23</i>
<i>Difusão nos Microporos</i>	<i>25</i>
2.2 – ADSORVENTES	26
2.2.1 – Zeólitas	27

2.2.2 – Zeólita Y	28
2.3– TÉCNICAS PARA MEDIDAS DE DIFUSÃO E MÉTODO DE ANÁLISE	30
2.3.1 – Técnicas Para Medidas de Difusão	30
2.3.2 – Técnica da Cromatografia em Pulso	33
2.3.3 – Método dos Momentos	36
2.3.4 – Efeitos de Perda de Carga e Dispersão Axial	41
CAPÍTULO III – METODOLOGIA EXPERIMENTAL	44
3.1 – CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE	44
3.1.1 – Determinação do Diâmetro Médio do Pellet e do Cristal Zeolítico	44
3.1.2 – Determinação da Massa Média das Partículas	45
3.1.3 – Determinação da Massa Específica Real e Aparente do Adsorvente	45
3.1.4– Determinação da Área Superficial e do Volume de Microporos do Adsorvente	48
3.1.5– Determinação das Frações de Sólido, Microporos e Macroporos da Partícula	48
3.1.6 – Análise Química do Adsorvente	49
3.2 – SISTEMA EXPERIMENTAL UTILIZADO	49
3.2.1 – Instrumento de Análise	50
<i>Reservatório de Eluente</i>	52
<i>Unidade de Bombeamento</i>	52
<i>Auto-Injetor</i>	53
<i>Coluna Cromatográfica</i>	53

<i>Detector UV/Visível</i>	54
<i>Sistema Aquisição de Dados</i>	54
3.3 – TÉCNICA DE ANÁLISE	54
3.4 – ANÁLISE DE DADOS	55
3.5 – PARÂMETROS DETERMINADOS EXPERIMENTALMENTE	55
3.5.1 – Empacotamento da Coluna	56
3.5.2 – Porosidade do Leito	56
3.5.3 – Tratamento Térmico do Adsorvente	56
3.5.4 – Correção Para o Volume Morto	57
3.5.5 – Escolha do Eluente	58
3.5.6 – Coeficiente de Dispersão Axial	59
CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
4.1 – CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE	60
4.1.1 – Propriedades Físicas do <i>Pellet</i> e do Cristal Zeolítico	61
4.1.2 – Determinação das Frações de Sólido, Macroporos e Microporos da Partícula	62
4.1.3 – Análise Química do Adsorvente	62
4.2 – PROPRIEDADES E PARÂMETROS DO SISTEMA	64
4.2.1 – Propriedades Físicas do Leito	64
4.2.2 – Escolha do Eluente	64
4.2.3 – Volume Morto	66
4.3 – EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO	66
4.4 – CINÉTICA DE ADSORÇÃO	70
CAPÍTULO V – CONCLUSÕES E SUGESTÕES	79

CAPÍTULO VI – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	82
APÊNDICE A – PROPRIEDADES DOS SORBATOS E ELUENTES	89
APÊNDICE B – CURVA CROMATOGRÁFICA	91
APÊNDICE C – DADOS EXPERIMENTAIS	92
APÊNDICE D – COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO	95

LISTA DE TABELAS

Tabela	2.1 –	Parâmetros da adsorção física e adsorção química	07
Tabela	4.1 –	Propriedades físicas do adsorvente zeolítico	61
Tabela	4.2 –	Fração de sólido, macroporos e microporos	62
Tabela	4.3 –	Análise química da Zeólita Y	63
Tabela	4.4 –	Propriedades físicas da coluna cromatográfica	64
Tabela	4.5 –	Constantes de equilíbrio de adsorção do benzeno e tolueno	68
Tabela	4.6 –	Energia de adsorção para o benzeno e tolueno	70
Tabela	4.7 –	Coeficientes de dispersão axial a diferentes temperaturas	73
Tabela	4.8 –	Difusividades intracristalinas para o benzeno e tolueno	75
Tabela	4.9 –	Energia de ativação para o benzeno e tolueno	76
Tabela	4.10 –	Comparações da difusividade do benzeno e tolueno	77

LISTA DE FIGURAS

Figura	2.1 –	Representação esquemática do processo de adsorção	05
Figura	2.2 –	Classificação de isotermas segundo Brunauer	12
Figura	2.3 –	Diagrama esquemático de um <i>pellet</i> de adsorvente mostrando as três principais resistências para a transferência de massa	22
Figura	2.4 –	Mecanismos da difusão nos macroporos	24
Figura	2.5 –	Efeito do diâmetro do poro na difusividade e na energia de difusão	26
Figura	2.6 –	Estrutura cristalina da Zeólita Y	29
Figura	2.7 –	Estimativa da faixa de difusividade usando diferentes técnicas	32
Figura	2.8 –	Faixa do tempo característico de adsorção usando diferentes métodos ..	33
Figura	2.9 –	Experimento cromatográfico	35
Figura	3.1 –	Diagrama esquemático do sistema experimental	51
Figura	3.2 –	Fotografia do sistema experimental	52
Figura	3.3 –	Fotografia do HPLC	52
Figura	3.4 –	(a) coluna conectada ao sistema, (b) conexão ausente da coluna	58
Figura	4.1 –	Micrografia de um <i>pellet</i> zeolítico	60
Figura	4.2 –	Micrografia dos cristais zeolíticos no interior do <i>pellet</i>	60
Figura	4.3 –	Distribuição granulométrica dos <i>pellets</i> zeolíticos	61
Figura	4.4 –	Análise química da zeólita	63
Figura	4.5 –	Tempo de retenção para diferentes eluentes	65
Figura	4.6 –	Isotermas de equilíbrio para o benzeno	67
Figura	4.7 –	Isotermas de equilíbrio para o tolueno	68
Figura	4.8 –	Dependência das constantes de equilíbrio com relação à temperatura.....	69

Figura 4.9 – Variação da HETP com a velocidade intersticial para o benzeno	74
Figura 4.10 – Variação da HETP com a velocidade intersticial para o tolueno	74
Figura 4.11 – Dependência das difusividades intracristalinas com relação à temperatura	77

SIMBOLOGIA

a	Atividade do fluido
a_{ij}	Fator de separação
A	Área de superfície ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
b_0	Fator pré-exponencial
b, b_i	Constante de equilíbrio de adsorção
B_c	Mobilidade molecular
C	Concentração de sorbato na fase fluida ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$)
c_o	Concentração de sorbato na fase fluida nas condições iniciais ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$)
c^*	Concentração de equilíbrio ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$)
D	Difusividade fickiana ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
D^*	Difusividade intrínseca ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
D_c	Difusividade intracristalina ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
D_o	Difusividade corrigida ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
D_K	Difusividade de Knudsen ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
D_L	Dispersão axial ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
D_m	Difusividade molecular ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
d_i	Diâmetro da partícula i (cm)
D_P	Difusividade da partícula ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
d_p	Diâmetro médio das partículas (cm)
E_a	Energia de ativação ($\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$)

$HETP$	Altura equivalente de pratos teóricos (cm)
ΔH	Entalpia de adsorção (kcal.mol ⁻¹)
ΔH_o	Entalpia na região da lei de Henry (kcal.mol ⁻¹)
ΔU	Energia de adsorção (kcal.mol ⁻¹)
J	Fluxo difusivo (g.cm ² .s ⁻¹)
K e K'	Constantes de equilíbrio (adimensional)
K_o	Fator pré-exponencial
k_f	Coefficiente de transferência de massa no filme externo a partícula (cm.s ⁻¹)
K_L	Coefficiente global de transferência de massa (s ⁻¹)
L	Comprimento da coluna (cm)
M	Peso molecular (g.mol ⁻¹)
M_L	Massa de líquido inicial (g)
M_{Lf}	Massa de líquido final (g)
M_p	Massa média das partículas (g)
M_T	Massa total das partículas (g)
n	Número de partículas
P	Pressão (atm)
NTP	Número de pratos teóricos
p_i^0	Pressão de vapor do sistema monocomponente (atm)
p	Pressão de saturação do adsorbato na fase fluida (atm)
p_s	Pressão de vapor de saturação do sorbato líquido (atm)
Δp	Perda de carga (N.m ⁻²)
Pe	Número de Peclet (adimensional)
q (q_1 , q_2 , q_i)	Concentração de sorbato na fase adsorvida (das espécies 1, 2, e i) (mol.cm ⁻³)

q_s	Concentração de sorbato na fase adsorvida na saturação (mol.cm ⁻³)
q_m	Concentração do sorbato na cobertura da primeira camada (mol.cm ⁻³)
q_i^0	Concentração inicial na fase adsorvida (componente i) (mol.cm ⁻³)
\bar{q}	Concentração média de sorbato na fase adsorvida (mol.cm ⁻³)
Q	Vazão volumétrica (cm ³ .s ⁻¹)
r_c	Raio do cristal (cm)
R	Constante dos gases (atm.cm ³ .mol ⁻¹ . °C ⁻¹)
R_p	Raio da partícula (cm)
Re	Número de Reynolds (adimensional)
Sc	Número de Schmidt (adimensional)
Sh	Número de Sherwood (adimensional)
T	Temperatura (°C)
t	Tempo (s)
t_r	Tempo de retenção (s)
u	Velocidade superficial (cm.s ⁻¹)
ΔU	Variação da energia interna (kcal.mol ⁻¹)
ΔU_0	Variação da energia interna nas condições iniciais (kcal.mol ⁻¹)
V	Volume morto (cm ³)
V_{ap}	Volume aparente do <i>pellet</i> (cm ³)
$V_{interparticular}$	Volume interparticular no interior do leito (cm ³)
V_{leito}	Volume do leito (cm ³)
V_s	Volume do <i>pellet</i> (cm ³)
X	Coordenada (cm)

$x, (x_i)$	Fração molar (do componente i) na fase adsorvida
$y, (y_i)$	Fração molar (do componente i) na fase fluida

LETRAS GREGAS

ε	Porosidade do leito
$\varepsilon_{macroporos}$	Fração de macroporos do <i>pellet</i> zeolítico
$\varepsilon_{microporos}$	Fração de microporos do <i>pellet</i> zeolítico
ε_p	Fração de vazios do <i>pellet</i> zeolítico
μ	Primeiro momento da resposta cromatográfica (s)
	Potencial químico nas equações (2.1.22) e (2.1.23)
μ^0	Potencial químico nas condições padrões
ρ	Raio do poro (cm)
ρ_{ap}	Massa específica aparente da fase sólida (g.cm ⁻³)
ρ_f	Massa específica do fluido na equação (3.1.40) (g.cm ⁻³)
ρ_L	Massa específica do líquido (g.cm ⁻³)
ρ_s	Massa específica real da fase sólida (g.cm ⁻³)
σ^2	Segundo momento da resposta cromatográfica (s ²)
Γ_i	Constante na equação (3.1.42)
v	Velocidade intersticial (cm.s ⁻¹)
ϑ	Volume específico de microporos (cm ³ .g ⁻¹)

RESUMO

Na indústria petroquímica a separação de hidrocarbonetos por processos adsorptivos tem adquirido importância crescente com o desenvolvimento de adsorventes com alta seletividade como as zeólitas. A determinação de parâmetros cinéticos e termodinâmicos destes sistemas é uma etapa fundamental para a otimização das condições de operação e projeto de novos equipamentos. Neste trabalho é apresentado um estudo de adsorção com difusão de hidrocarbonetos aromáticos em fase líquida, utilizando *pellets* de zeólita do tipo Y comercial, empacotados em uma coluna de leito fixo. Para a avaliação da dinâmica de adsorção e transporte difusivo, foi utilizado um cromatógrafo líquido de alta eficiência (HPLC). A resposta de saída da coluna cromatográfica foi monitorada por um programa de aquisição de dados, através de um microcomputador acoplado ao sistema, permitindo desta forma, processar a análise de picos cromatográficos. Os parâmetros de equilíbrio e cinética de adsorção foram obtidos através da técnica da cromatografia em pulso e avaliados pelo método dos momentos. A técnica da cromatografia em pulso baseia-se nas medidas de resposta de uma coluna cromatográfica, recheada com partículas adsorventes de tamanho conhecido, com variações na vazão do líquido de arraste, obtidas por uma perturbação na concentração de entrada com a injeção de um sorbato. O método dos momentos baseia-se na análise do primeiro e segundo momentos estatísticos dos picos de resposta cromatográfica, comparando a solução matemática das equações fundamentais com os resultados experimentais. No presente trabalho, foram determinadas as constantes de equilíbrio, as energias de adsorção e ativação e a influência da temperatura na difusividade do tolueno e do benzeno em *pellets* de zeólita do tipo Y comercial. Os ensaios cromatográficos foram realizados com mudança nas propriedades difusionais, tais como temperatura do leito de adsorção, vazão de alimentação e

volume de injeção do sorbato. Uma análise teórica do método dos momentos e de sua aplicação é apresentada em um estudo detalhado, validando, com medidas experimentais, o comportamento dos sistemas.

ABSTRACT

Hydrocarbons separation by adsorptive processes in the petrochemical industry has acquired increasing importance with the development of high selectivity adsorbents such as zeolites. The determination of kinetics and thermodynamic parameters of these systems is a fundamental step for the optimization of the operational conditions as well as new equipments design. In this work a study of adsorption with diffusion of aromatic hydrocarbons in liquid phase is presented, using pellets of commercial Y-type zeolite, packed in a fixed bed column. For the evaluation of the adsorption dynamics and diffusive transport, high performance liquid chromatography (HPLC) was utilized. A data acquisition program has monitored the exit response of the chromatographic column, through a microcomputer connected to the system, allowing processing the chromatographic peaks analysis. The equilibrium and kinetic adsorption parameters were obtained using the pulse chromatography technique and they were evaluated by the method of the moments. The chromatography pulse technique is based on the measurement of a chromatographic column response, packed with adsorbent particles of a known size, varying the eluent flow, obtained by a load change in the inlet concentration through the injection of a sorbate. The method of the moments is based on the first and second statistical moments analysis of the chromatographic peaks, comparing the mathematical solution of the basic equations with the experimental results. In the present work, the equilibrium constants, the adsorption and activation energy and the influence of the temperature in the toluene and benzene diffusivity in pellets of commercial Y-type zeolite were determined. The chromatographic runs were carried out with changes in the diffusional properties, such as bed adsorption temperature, feeding flow and volume of sorbate injection.

A theoretical analysis of the method of the moments and its application is presented in a detailed study, validating the behavior of the systems with experimental measurements.

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO

O estudo da difusão de compostos líquidos em sólidos porosos utilizando técnicas de medidas experimentais tem merecido grande importância no aprimoramento dos processos baseados na adsorção seletiva. Para a indústria petroquímica, a dinâmica de difusão, envolvida na separação de hidrocarbonetos e derivados petroquímicos em adsorventes porosos realizados em escala laboratorial, tem uma importância crescente e se tornou uma condição prévia e necessária para possibilitar a sua utilização em novas separações e purificações e no aperfeiçoamento das tecnologias já existentes.

A adsorção se tornou uma operação de uso crescente pela indústria por ser considerada um processo de alta capacidade na separação e purificação de misturas químicas e, principalmente, por ser um meio de separação alternativo para situações onde os componentes de uma mistura apresentam volatilidade próxima ou degradação a altas temperaturas.

Este tipo de separação é baseado em uma combinação de efeitos envolvendo diferenças no equilíbrio de adsorção e coeficientes de difusão de espécies adsorvidas em meios adsorventes. Entretanto, uma etapa essencial para a compreensão deste fenômeno é o comportamento dos componentes em mistura quanto à taxa de difusão individual no meio poroso.

A adsorção e a difusão estão diretamente interligadas e para os propósitos deste estudo, a informação do equilíbrio dos componentes de mistura na fase fluida com o adsorvente e um método para calcular os fluxos de difusão das espécies individuais são necessários.

Diferentes métodos têm sido aplicados, nos quais o coeficiente de difusão mássica é determinado a partir de medidas de resposta dinâmica do sorbato em colunas de adsorção. O método utilizado para o cálculo dos fluxos de difusão no presente trabalho é o cromatográfico, ou método da cromatografia em pulso, o qual é amplamente utilizado nas análises de produtos derivados de petróleo e possui algumas vantagens como velocidade na análise e simplicidade em relação aos métodos convencionais. Nos últimos anos, o método cromatográfico tem sido freqüentemente utilizado em leitos empacotados para obter os parâmetros de adsorção; a este respeito, uma série de equações foi derivada relatando os parâmetros de adsorção do leito através dos momentos estatísticos dos pulsos de entrada e saída do sistema.

Para a determinação dos parâmetros de interesse no processo de adsorção e difusão dos componentes no meio poroso, no presente trabalho é utilizado um Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência (HPLC). Este equipamento promove o contato de líquidos em partículas adsorventes pequenas e uniformes para gerar alta sensibilidade. Enquanto a solução percola sob alta pressão através da coluna, os componentes individuais da mistura migram em taxas de diferentes velocidades. Este fenômeno ocorre devido às diferentes interações que os componentes individuais da fase móvel apresentam com a fase estacionária.

No estudo de adsorção e difusão, outro fator que requer atenção é a escolha do adsorvente. Uma variedade de sólidos porosos oferece a possibilidade de separação e purificação de compostos químicos devido a sua alta atividade e seletividade, entretanto, estes adsorventes apresentam diferenças nas suas capacidades de adsorção. Por este diferencial, há um interesse de pesquisa considerável no estudo de zeólitas.

Os processos de adsorção em zeólitas são um dinâmico e promissor campo de pesquisa. As vantagens destes materiais cristalinos microporosos em relação aos adsorventes sólidos mais convencionais são reconhecidos hoje em dia por um número crescente de

pesquisas. As zeólitas podem ser usadas como adsorventes seletivos nos processos de adsorção seletiva por possuírem o tamanho dos poros estritamente regular, permitindo que algumas moléculas tenham acesso ao interior dos cristais e outras não, poros de dimensões moleculares que possibilitam a separação seletiva, estabilidade térmica alta e a possibilidade de regenerar catalisadores desativados. A seletividade dos hidrocarbonetos pela zeólita ocorre por diferença de tamanho molecular, conduzindo assim, a um efeito de peneiramento molecular.

O foco de muitos estudos experimentais e teóricos tem sido caracterizar a adsorção de hidrocarbonetos de cadeias lineares, entretanto, a importância de hidrocarbonetos de cadeia cíclica, como os encontrados em combustíveis e lubrificantes, torna-se de grande interesse prático e científico para o estudo da separação destes componentes por processos adsorptivos.

Baseado neste propósito, o presente trabalho apresenta como objetivos o estudo da dinâmica de adsorção e processo de transporte difusivo de hidrocarbonetos aromáticos (benzeno e tolueno) em zeólitas do tipo Y comercial, utilizando a técnica da cromatografia em pulso; e o estudo dos efeitos de difusão, com variação nos parâmetros operacionais do sistema, tais como vazão de alimentação, volume de injeção do sorbato e temperatura do leito no processo de transporte do tolueno e do benzeno em uma coluna empacotada com adsorvente zeolítico do tipo Y comercial, utilizando os eluentes metanol e iso-octano.

CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é apresentado o levantamento bibliográfico dos principais trabalhos abordando os aspectos fundamentais envolvidos na adsorção, através do equilíbrio termodinâmico e dos mecanismos pelos quais a difusão ocorre. Em seguida, uma descrição dos adsorventes zeolíticos utilizados nos processos de adsorção é apresentada. Encerra-se o capítulo com uma revisão das técnicas de medida difusionais, com ênfase na técnica da cromatografia em pulso e ao método dos momentos, utilizados para o desenvolvimento experimental e analítico do presente trabalho.

2.1 – PRINCÍPIOS FUNDAMENTAIS DA ADSORÇÃO

Há mais de um século o estudo da difusão de gases e líquidos em sólidos vem sendo pesquisado, porém, nos últimos anos é que a dinâmica de adsorção e difusão de líquidos em meios porosos despertou um enorme interesse (van Well *et al.*, 1999; Boulicaut *et al.*, 1998; Choudhary *et al.*, 1997; Sun *et al.*, 1996). Os estudos de difusão em cristais zeolíticos apresentam grande importância nos processos de separação por adsorção, considerando-se o crescimento das aplicações das zeólitas comerciais. Nestes processos, o comportamento dinâmico dos leitos adsorventes é determinado pela difusividade intracristalina e para o projeto e otimização de tais processos, conhecimentos detalhados do equilíbrio e cinética de adsorção das fases envolvidas são requeridos.

Descreve-se por adsorção o fenômeno de interface ao qual, moléculas de uma fase fluida, gás ou líquido, tendem a aderir em uma superfície sólida.

Esta migração é a propriedade fundamental da adsorção e tem sua origem relacionada principalmente a um desequilíbrio de forças superficiais existentes no adsorvente. Através de um campo de força resultante criado ao redor da superfície, tem-se a atração das moléculas do fluido em contato com a superfície por um certo tempo, este definido como tempo de retenção. De acordo com Cavalcante Jr (1998), o tempo de retenção da partícula sobre a superfície é função direta da energia com a qual esta partícula está sendo retida, ou seja, a energia de adsorção determina a força com a qual uma molécula é adsorvida em relação a outras moléculas no campo de forças.

A transferência de massa entre a fase fluida e a superfície sólida é fortemente influenciada pela estrutura do meio poroso e pela estrutura das moléculas da fase fluida, sendo uma representação esquemática do processo de adsorção apresentada na Figura 2.1.

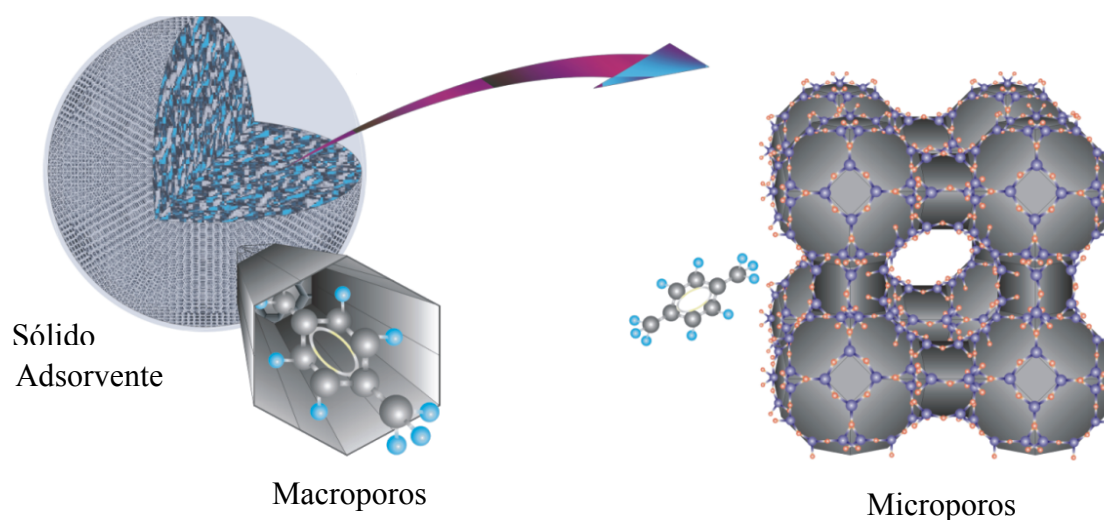


Figura 2.1 – Representação esquemática do processo de adsorção.

2.1.1 – EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

Quando um fluido com uma certa composição química entra em contato com um meio sólido adsorvente, ocorre a adsorção na superfície do mesmo de uma ou mais espécies químicas denominadas sorbato, e após um tempo suficientemente longo, o equilíbrio entre os dois meios é atingido. No equilíbrio, a quantidade de um certo sorbato adsorvido por um sólido poroso será tanto maior quanto maior for a área interfacial do adsorvente, sendo o processo de adsorção função das variáveis pressão e temperatura e dos efeitos de transferência de massa envolvidos no sistema sorbato-adsorvente. Nesta seção serão enfatizados os efeitos e propriedades termodinâmicas que conduzem ao equilíbrio de adsorção.

2.1.1.1 – Adsorção Química e Adsorção Física

A adsorção pode ser química ou física. Na adsorção química, ou quimissorção, há formação de uma união química entre a molécula de sorbato e a superfície do adsorvente, conduzindo à formação de um composto químico de superfície. Neste tipo de adsorção forma-se uma única camada de substância adsorvida na superfície do adsorvente. O calor de adsorção é da mesma ordem de grandeza do calor de reação. Por sua vez, na adsorção física, ou fisissorção, não há a formação de ligações químicas. O fenômeno é envolvido somente por forças intermoleculares relativamente fracas, sem que haja alteração química das moléculas adsorvidas e com calor de adsorção pequeno, da mesma ordem de grandeza do calor de condensação. Para este tipo de adsorção pode-se ter várias camadas de moléculas adsorvidas. Uma diferenciação das características entre os dois fenômenos é apresentada na Tabela 2.1 (Ruthven, 1997).

Tabela 2.1 – Parâmetros da adsorção física e adsorção química (Ruthven, 1997).

Parâmetro	Adsorção Física	Adsorção Química
Calor de adsorção (ΔH)	Baixo, menor que 1 – 5 vezes o calor latente de vaporização.	Alto, maior que 1 – 5 vezes o calor latente de vaporização.
Especificidade	Não específico.	Altamente específico.
Natureza da fase adsorvida	Monocamada ou multicamada; sem dissociação das espécies adsorvidas.	Somente monocamada; pode ocorrer dissociação das espécies adsorvidas.
Faixa de temperatura	Significante somente a temperaturas relativamente baixas.	Possível em uma gama extensa de temperaturas.
Forças de adsorção	Sem transferência de elétrons, embora possa ocorrer a polarização do sorbato.	Com transferência de elétrons e formação de ligações químicas entre o sorbato e a superfície.
Reversibilidade	Rápida, não ativada, reversível.	Ativada, pode ser lenta e irreversível.

A adsorção física representa o fenômeno da maioria dos processos de separação. Este princípio também é observado na adsorção de hidrocarbonetos, onde, por não ocorrer a transferência de elétrons entre o sorbato e a superfície e nem a dissociação das espécies adsorvidas, o processo torna-se unicamente representado pelo fenômeno de adsorção física.

Os modelos de adsorção física dependem fundamentalmente da temperatura, e em geral a elevação de temperatura provoca diminuição da capacidade de adsorção, devido ao

aumento de entropia na camada do adsorvente, ocasionado pela dessorção do sorbato (Nassar e Magdy, 1997).

2.1.1.2 – Forças de Adsorção

Uma partícula na superfície de um sólido poroso encontra-se em desequilíbrio quando há existência de uma resultante de forças atuando sobre a mesma. Esta resultante é a responsável pela interação entre as moléculas do sorbato e a superfície do sólido, promovendo, desta forma, o fenômeno de adsorção. As forças de adsorção envolvidas dependem diretamente da natureza tanto do sólido como do sorbato e podem ser classificadas em três tipos:

- Forças van der Waals (dispersão e repulsão);
- Forças eletrostáticas (polarização e as interações dipolo e quadrupolo);
- Forças de interação sorbato-sorbato.

De acordo com Cavalcante Jr (1998), a contribuição de forças tipo van der Waals está sempre presente, enquanto as contribuições eletrostáticas e de interação entre as moléculas do sorbato dependerão do sistema adsorvente/sorbato.

As forças de dispersão, também chamadas de forças de London pertencem ao grupo das forças de van der Waals e são geralmente muito fracas. Estas forças, baseadas na teoria da mecânica quântica, foram desenvolvidas em 1930 por Fritz London. Resultam de uma polarização momentânea induzida por flutuações rápidas na densidade eletrônica das moléculas vizinhas. Também pertencentes ao grupo das forças de van der Waals, as forças

repulsivas refletem o tamanho finito das moléculas do sorbato. A interpenetração das nuvens eletrônicas é efetivamente proibida pela energia de interação repulsiva (Gonçalves, 2001).

Forças eletrostáticas somente atuam na presença de adsorventes que possuam estrutura iônica, tais como as zeólitas. As interações eletrostáticas, representadas pela polarização, campo dipolo e campo quadrupolo, geram contribuições adicionais à energia de adsorção, devido ao campo elétrico que é promovido na superfície dos adsorventes iônicos. Estas interações permitem a utilização de materiais sólidos específicos como adsorventes altamente seletivos a determinadas espécies químicas, combinando, para a separação de componentes em misturas complexas, o fenômeno de adsorção física com outros, como o de peneira molecular e a utilização de sítios iônicos.

As forças de interação sorbato-sorbato são mínimas para sistemas de adsorção com baixas concentrações de sorbato.

2.1.1.3 – Energia de Adsorção

As forças de adsorção atuantes no sistema liberam uma certa quantidade de calor, que corresponde à diferença de entalpia entre a fase fluida e a fase adsorvida.

A relação entre a constante de equilíbrio K e a temperatura T , representada pela equação de van't Hoff, permite uma estimativa da energia de adsorção:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right) = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (2.1.1)$$

Considerando ΔH independente da temperatura:

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{RT} + \text{constante} \quad (2.1.2)$$

Que pode ser expressa da seguinte forma:

$$K = K_0 e^{-\frac{\Delta H}{RT}} \quad (2.1.3)$$

Para o estudo de sistemas de adsorção a diferentes temperaturas, a Equação (2.1.3) permite criar um gráfico de $\ln K$ versus $1/T$, através do qual, obtém-se a energia gerada pelo processo de adsorção. Citado por Cavalcante Jr (1998), a adsorção em zeólitas é, em geral, um processo exotérmico e a entalpia de adsorção, geralmente negativa, dá uma medida direta da natureza da ligação entre o sorbato e os canais e cavidades das zeólitas. Em um sistema exotérmico, o aumento da temperatura resulta em um decréscimo da constante de equilíbrio.

2.1.1.4 – Equilíbrio Monocomponente

A representação da dinâmica de adsorção de um processo de difusão utilizando sólidos porosos pode ser caracterizada de duas formas; através do equilíbrio de adsorção monocomponente e por meio do equilíbrio de adsorção multicomponente, de acordo com a quantidade de sorbatos.

O equilíbrio de adsorção monocomponente ocorre devido ao contato entre um sorbato e um adsorvente sólido, a uma dada temperatura e pressão, estabelecendo desta forma uma relação de equilíbrio entre a quantidade de sorbato adsorvido no sólido e a concentração ou

pressão parcial do sorbato na fase fluida. A representação destes dados de equilíbrio, normalmente ocorre na forma de isotermas.

A relação mais simples é representada por uma isoterma linear. De acordo com Ruthven (1984), a relação de equilíbrio entre a quantidade de sorbato adsorvida no sólido e sua concentração no fluido em sistemas zeolíticos é altamente não linear, exceto para baixas concentrações, onde o comportamento do sistema se aproxima da região da Lei de Henry. Como apresentado por Gonçalves (2001), a adsorção de moléculas sobre uma superfície uniforme em concentrações suficientemente baixas, de tal forma que todas as espécies estejam isoladas umas das outras, estabelecerá uma relação de equilíbrio linear, identificando, desta forma, uma região governada pela Lei de Henry. Esta região é expressa da seguinte forma:

$$q = KC \quad (2.1.4)$$

Onde q , representando a concentração de sorbato na fase adsorvida, é diretamente proporcional à concentração de sorbato na fase fluida, C . A constante de proporcionalidade K , conhecida como constante de Henry, é dependente da temperatura e obedece à equação de van't Hoff.

A Lei de Henry é muito útil para estimativa de entalpias de adsorção a baixas concentrações, entretanto, torna-se limitada para concentrações de fase fluida mais altas. Neste caso, a concentração no sólido subiria continuamente, não obedecendo a um comportamento real.

Para concentrações mais elevadas na fase adsorvida, Brunauer *et al.* (1940) apresentou uma classificação qualitativa das isotermas de adsorção física, ilustradas na Figura 2.2.

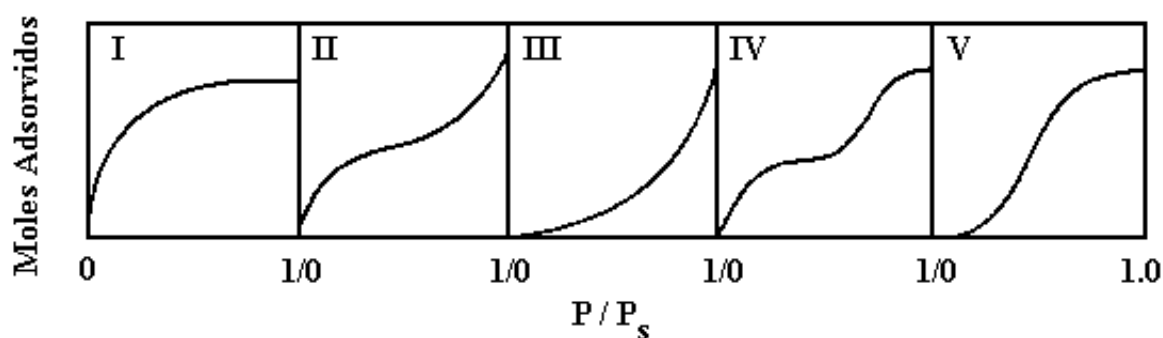


Figura 2.2 – Classificação das isotermas de Brunauer (1940).

A isoterma representada pelo tipo I é a mais comum. Sua configuração é característica de adsorventes microporosos devido ao tamanho dos poros do sólido, os quais não são muito maiores que o diâmetro molecular do sorbato. Com estes adsorventes há um limite de saturação devido ao total preenchimento do poro por uma única molécula de adsorbato. Choudhary e Mantri (2000) apresentam isotermas de adsorção para o benzeno, tolueno e p-xileno a diferentes temperaturas, com as curvas obedecendo a um comportamento isotérmico do tipo I.

As isotermas dos tipos II e III resultam de adsorventes nos quais há uma extensa variação de tamanhos de poros. Esta variação permite ao adsorvente a capacitação de avançar de forma contínua de uma adsorção monocamada para multicamada, seguida de condensação capilar.

A formação de duas camadas superficiais adsorvidas é caracterizada pela isoterma do tipo IV, onde uma camada encontra-se sobre a superfície plana e a outra nas paredes de um poro cujo diâmetro é muito maior que o diâmetro molecular do sorbato. Nguyen *et al.* (1998) mostram, para a adsorção do benzeno e etanol em mesoporos, uma mudança nas isotermas do tipo I para o tipo IV. Esta mudança é caracterizada pelo aumento no diâmetro dos poros adsorventes.

Caso os efeitos de atração intermolecular sejam grandes, ou seja, as atrações entre as moléculas adsorvidas são mais fortes que as interações sorbato-superfície, uma curva isotérmica do tipo V é observada.

Em várias ocasiões foram propostas, a partir de mecanismos de adsorção, expressões matemáticas que se ajustassem às distintas curvas isotérmicas experimentais. O tratamento quantitativo formulado por Langmuir (1918) descreve o processo de adsorção correspondente a uma isoterma do tipo I.

Desenvolvido para reproduzir o comportamento de uma adsorção monocamada em uma superfície, Langmuir assume a adsorção de moléculas sob um número fixo bem definido e localizado de sítios, todos energeticamente equivalentes, com capacidade de adsorver apenas uma molécula de cada vez, e sem que esta interaja com as demais adsorvidas pelos sítios vizinhos, o que equivale a considerar o mesmo calor de adsorção para todos os centros ativos da superfície.

Para indicar a fração de cobertura na superfície do adsorvente, a qual é relacionada pela concentração na fase adsorvida, q , e concentração na fase adsorvida na saturação, q_s , Langmuir propõe a seguinte expressão:

$$\frac{q}{q_s} = \frac{bC}{1 + bC} \quad (2.1.5)$$

Quando a concentração de sorbato se torna baixa, a expressão reduz-se a Lei de Henry. Desta forma:

$$\lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{q}{C} \right) = b q_s = K \quad (2.1.6)$$

onde K , como no modelo da isoterma linear, representa a constante de equilíbrio da Lei de Henry.

O modelo BET (Brunauer-Emmett-Teller) apresentado por Brunauer *et al.* (1938), adota o mecanismo de Langmuir, porém, introduzindo algumas simplificações e suposições para representar a adsorção em multicamadas. De acordo com Cavalcante Jr (1998), cada molécula da primeira camada fornece um “sítio” para as camadas subseqüentes; as moléculas da segunda camada em diante, que se encontram em contato com outras moléculas, comportam-se essencialmente como líquido saturado; a entalpia da primeira camada é a entalpia de adsorção; a entalpia das camadas subseqüentes é considerada igual à própria entalpia de vaporização do sorbato.

O modelo BET foi originalmente apresentado para descrever as isotermas do tipo II. Contudo, com valores apropriados dos parâmetros, o modelo pode representar os demais tipos de isotermas de adsorção física. A expressão que descreve o processo de adsorção para as isotermas é apresentada pela Equação (2.1.7):

$$\frac{q}{q_m} = \frac{b \left(\frac{p}{p_s} \right)}{\left(1 - \frac{p}{p_s} \right) \left(1 - \frac{p}{p_s} + b \frac{p}{p_s} \right)} \quad (2.1.7)$$

Onde q_m a representa a cobertura da primeira camada, b a constante de equilíbrio de adsorção e p_s a pressão de saturação do sorbato na temperatura do sistema. Este modelo tem sido freqüentemente utilizado para determinação da área específica de meios porosos, pelo acompanhamento da adsorção de nitrogênio líquido sob condições controladas.

Outros modelos de adsorção monocomponente, como Freundlich, Radke-Prausnitz, Sips e Tóth, podem ser encontrados na literatura (Suzuki, 1990 e Ruthven, 1984).

2.1.1.5 – Equilíbrio Multicomponente

Quando dois ou mais sorbatos existem em um sistema com a possibilidade de ocupar a mesma superfície adsorvente, a adsorção apresenta-se como multicomponente, tornando as isotermas mais complexas. Neste caso, as interações que ocorrem entre as diferentes espécies de sorbato existentes na fase fluida são de fundamental importância.

Entretanto, devido à dificuldade de se obter dados experimentais, mesmo para sistemas multicompostos mais simples, as informações necessárias sobre o equilíbrio multicomponente são na grande maioria dos casos, conseguidos a partir de isotermas monocomponentes (Chiang *et al.*, 1996).

Para estender a análise de dois ou mais componentes difundindo em zeólitas, alguns modelos são apresentados.

Uma extensão do modelo de Langmuir extrapolado para o sistema de dois componentes é dada pelas Equações (2.1.8) e (2.1.9), apresentado por Suzuki (1990):

$$q_1 = \frac{q_{01}K_1p_1}{1 + K_1p_1 + K_2p_2} \quad (2.1.8)$$

$$q_2 = \frac{q_{02}K_2p_2}{1 + K_1p_1 + K_2p_2} \quad (2.1.9)$$

Estas equações possibilitam uma estimativa rápida das relações de equilíbrio de adsorção multicomponente dos parâmetros de Langmuir determinados da curva isotérmica de cada componente e somente são termodinamicamente consistentes quando a concentração de saturação da monocamada for idêntica para cada componente adsorvido, ou seja, $q_{01} = q_{02}$.

A extensão do modelo de Langmuir é considerada como a mais simples por assumir a não interação entre as moléculas adsorvidas. É geralmente usada na modelagem de processos de adsorção pela sua simplicidade e facilidade de incorporar aos complexos modelos propostos para representar os processos industriais (Cavalcante Jr, 1998).

Das equações acima, segue que o fator de separação para uma mistura de dois componentes pode ser dado diretamente pela relação das constantes de equilíbrio:

$$a_{12} = \frac{x_1 / x_2}{y_1 / y_2} = \frac{b_1}{b_2} \quad (2.1.10)$$

Podendo ainda ser estendida para uma combinação arbitrária de componentes:

$$a_{ij} = a_{iK} \times a_{Kj} = \frac{b_i}{b_j} \quad (2.1.11)$$

Um método mais seguro para estimar o comportamento do equilíbrio de adsorção de um sistema multicomponente a partir dos dados de equilíbrio monocomponente, é a Teoria da Solução Adsorvida Ideal (IAST), proposto por Myers e Prausnitz (1965). A partir da isoterma de adsorção monocomponente de Gibbs, uma integração é feita para encontrar a relação entre a pressão de espalhamento, π , e a quantidade adsorvida, q_i , ilustrado por Cavalcante Jr (1998):

$$\frac{\pi A}{RT} = \int_0^{p_i^0} q_i^0(p) \frac{dp}{p} \quad (2.1.12)$$

O modelo IAST é prático para prever sistemas binários a partir dos dados das isotermas monocomponentes. Portanto, para um sistema binário, a isoterma de Gibbs pode ser escrita da seguinte forma:

$$\frac{A d\Pi}{RT} = q_A d\ln p_A + q_B d\ln p_B \quad (2.1.13)$$

Para pressão constante:

$$\frac{A d\Pi}{RT} = q_A d\ln y_A + q_B d\ln y_B \quad (2.1.14)$$

Para uma fase adsorvida termodinamicamente ideal, a pressão parcial, p_i , a uma dada pressão de espalhamento, Π , pode ser escrita na forma:

$$p_i = p_i^0(\Pi) x_i = y_i P \quad (2.1.15)$$

Podemos então representar o conjunto de equações para um sistema binário:

$$\Pi_A^0 = \Psi_A(p_A^0) = \Psi_B(p_B^0) = \Pi_B^0 \quad (2.1.16)$$

$$p_A = P y_A = p_A^0 x_A \quad (2.1.17)$$

$$p_B = P y_B = p_B^0 x_B \quad (2.1.18)$$

$$y_A + y_B = 1 \quad (2.1.19)$$

$$x_A + x_B = 1 \quad (2.1.20)$$

Uma aplicação do método IAST é apresentada por Hu e Do (1992), através de uma análise teórica e experimental da dinâmica de adsorção multicomponente para o cálculo do equilíbrio de adsorção multicomponente de hidrocarbonetos.

Outro método, apresentado por Krishna (1990), mostra uma descrição da difusão de superfície multicomponente baseada nas equações generalizadas de Maxwell – Stefan. Esta aproximação oferece uma metodologia para prever o comportamento da transferência de massa multicomponente baseado nas informações da transferência de massa monocomponente.

Entretanto, Buarque *et al.* (1998) enfatiza que ainda não há um método de aplicabilidade universal para o equilíbrio de adsorção multicomponente, sendo este fato um dos maiores obstáculos ao desenvolvimento de métodos aprimorados de projeto de processos de adsorção. Deste modo, o entendimento mais aprofundado da termodinâmica da adsorção multicomponente não se torna importante apenas pelo seu caráter científico, mas porque é indispensável para o desenvolvimento de novas e mais eficientes tecnologias nas indústrias químicas e petroquímicas.

Desta forma, um fator relevante para a obtenção de resultados satisfatórios é a escolha das isotermas monocomponentes corretas. Na predição de dados multicomponentes, isotermas monocomponentes inadequadas ou mesmo imprecisas são normalmente as causas de erros significativos (Buarque *et al.*, 1998). A predição do equilíbrio de adsorção multicomponente afeta de maneira significativa os modelos preditivos de cinética de adsorção e qualquer erro nesta predição pode causar uma grande inexatidão na predição dinâmica do sistema (Hu e Do, 1992).

2.1.2 – CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A cinética de adsorção detalha as resistências oferecidas à transferência de massa na partícula do adsorvente desde a fase líquida externa até nas regiões microporosas do adsorvente, onde para cada resistência, há um mecanismo distinto de difusão. Inicialmente, alguns fundamentos correlacionando o fluxo difusivo com as propriedades do meio são mencionados.

2.1.2.1 – Força Motriz Para Difusão

Os conceitos iniciais de difusão partiram dos estudos de Adolf Fick. Em meados do século XVIII, Fick estabeleceu que a difusão mássica poderia ser representada por uma relação análoga à Lei de Fourier da condução de calor.

Partindo deste princípio, a primeira definição imposta ao fluxo difusivo em um sistema de adsorção, conhecida como a Primeira Lei da Difusão de Fick, estabelecia o fenômeno como resultante de um gradiente de concentração (Kärger and Ruthven, 1992):

$$J = -D\nabla c \quad (2.1.21)$$

Como continuidade, estudos provaram que a força motriz para difusão era caracterizada não exclusivamente pelo gradiente de concentração, mas principalmente pelo gradiente de potencial químico das espécies adsorvidas. Enquanto a Equação (2.1.21) indica que as forças de difusão ocorrem devido a um gradiente de concentração, pode-se afirmar que, desde que a difusão é uma manifestação da tendência de sistemas atingirem um equilíbrio termodinâmico, as forças atuam em termos de um gradiente de potencial químico:

$$J = -B_c \frac{\partial \mu}{\partial x} \quad (2.1.22)$$

Com o potencial químico sendo expresso da seguinte forma:

$$\mu = \mu_0 + RT \ln a \quad (2.1.23)$$

A partir de um balanço matemático, a relação entre a mobilidade molecular e a difusividade fickiana pode ser facilmente derivada assumindo equilíbrio entre a fase adsorvida e a fase vapor ideal, $a = p$:

$$D(c) = B_c RT \frac{d \ln p}{d \ln c} = D_0(c) \frac{d \ln p}{d \ln c} \quad (2.1.24)$$

onde $B_c RT$ representa a difusividade corrigida, $D_0(c)$. Quando um sistema apresenta um comportamento governado pela Lei de Henry, o termo $d \ln p / d \ln c$, conhecido como fator de Darken, apresentado por Darken (1948) no artigo “Diffusion, Mobility and Their Interrelation through Free Energy in Binary Metallic Systems”, citado por Duncan (2001), se torna unitário, e as difusividades fickiana e corrigida, D e D_0 , tornam-se idênticas. De acordo com Ruthven (1984), para sistemas binários em fase líquida, a dependência da concentração para D_0 é menos pronunciada que para D , mas é, apesar disto, significativa para muitos sistemas.

As difusividades de transporte, D e D_0 , são resultantes de um gradiente de concentração ou potencial químico, enquanto a difusividade intrínseca, D^* , resulta do movimento molecular browniano. A relação entre as duas configurações é apresentada, de acordo com Duncan (2001), pela Equação (2.1.25):

$$\frac{D(c)}{D^*(c)} = \frac{d \ln p}{d \ln c} \left[1 + \frac{\beta(c)}{\alpha(c)} c \right] \quad (2.1.25)$$

onde α e β são coeficientes fenomenológicos e representam as interações sorbato-adsorvente e sorbato-sorbato, respectivamente. Para baixas concentrações de sorbato, onde a isoterma de adsorção é linear e as interações sorbato-sorbato são mínimas, espera-se que a difusividade de transporte seja diretamente comparável a difusividade intrínseca.

Desta forma, as difusividades de transporte e a difusividade intrínseca tornam-se independentes da concentração e com coeficientes de difusão iguais, ou seja, $D = D_0 = D^*$.

2.1.2.2 – Mecanismos de Difusão

Os mecanismos de difusão são controlados por um conjunto de resistências oferecidas à transferência de massa na partícula adsorvente. Na Figura 2.3, adaptada de Ruthven (1984), é ilustrado o conjunto destas resistências.

De acordo com a figura, a série de resistências é caracterizada por: resistência no filme externo à partícula, resistência à difusão intercrystalina (macroporos) e resistência à difusão intracrystalina (microporos). De acordo com o sistema, cada resistência atua com uma intensidade diferente, podendo ocorrer uma combinação entre as resistências, bem como a atuação predominante de uma em relação às demais. Se ambas as resistências forem significantes, pode não ser fácil determinar a importância relativa de cada uma embora, em princípio, isto pode ser estabelecido variando as características do sistema particular.

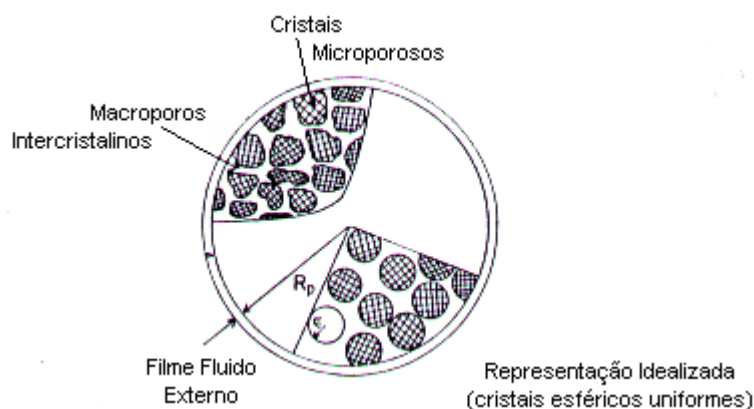


Figura 2.3 – Diagrama esquemático de um *pellet* de adsorvente mostrando as três principais resistências para a transferência de massa (Ruthven, 1984).

Difusão Através do Filme Externo à Partícula

O contato entre o solvente e a partícula sólida estabelece a formação de um filme fluido ao redor da partícula, ocasionando desta forma, uma resistência à transferência de massa. Este filme é regido pelas condições hidrodinâmicas do sistema, fator determinante quanto à espessura da camada laminar envolvente à partícula do adsorvente. A Equação (2.1.26) expressa a resistência do filme:

$$\frac{dq}{dt} = k_f a (c - c^*) \quad (2.1.26)$$

A variação do coeficiente de transferência de massa com as condições hidrodinâmicas geralmente é considerada em termos de correlações empíricas de forma geral:

$$Sh \equiv \frac{2k_f R_p}{D_m} = f(Re, Sc) \quad (2.1.27)$$

Baseada na correlação de Wilson e Geankoplis (1966), a Equação (2.1.28) é aplicada para baixos números de Reynolds em sistemas líquidos:

$$Sh \approx \frac{1,09}{\varepsilon} (ReSc)^{1/3} = \frac{1,09}{\varepsilon} \left(\frac{2\varepsilon v R_p}{D_m} \right)^{1/3} \quad (2.1.28)$$

A pequena espessura de filme fluido formado externamente à partícula adsorvente implica em uma resistência à transferência de massa na maioria das vezes desprezível.

Difusão nos Macroporos

A difusão nos macroporos sofre a influência de quatro distintos mecanismos de transporte. São eles: difusão molecular, difusão de Knudsen, difusão na superfície e fluxo Poiseuille.

A difusão molecular prevalece na presença de poros grandes. Isto se deve ao fato de o diâmetro do poro ser grande comparado ao caminho livre médio das moléculas, exercendo deste modo uma resistência formada somente pela colisão entre as próprias moléculas difusionantes. Geralmente este mecanismo é dominante em sistemas líquidos.

Com a diminuição do diâmetro dos poros, há uma acentuação da difusão de Knudsen. Esta difusão é caracterizada pela predominância de colisões das moléculas com as paredes do poro. A difusão de Knudsen, D_K , é independente da pressão, sofrendo pequenas variações apenas com a temperatura:

$$D_K = 9700\rho\left(\frac{T}{M}\right)^{1/2} \quad (2.1.29)$$

onde ρ representa do raio do poro, T a temperatura e M o peso molecular da espécie difusiva.

O transporte de moléculas através do filme adsorvido na superfície dos macroporos caracteriza a difusão na superfície.

Outra forma de resistência pode ser observada na região de macroporos. Quando há um gradiente de pressão nos poros, o fluxo difusivo global é contribuído por um fluxo laminar forçado, ou escoamento de Poiseuille. Na Figura 2.4, apresentada nas notas do curso “Adsorption: Theory and Practice” por Ruthven (1996) e citada por Cavalcante Jr (1998), são mostrados os quatro mecanismos de transporte referentes à difusão intercrystalina.

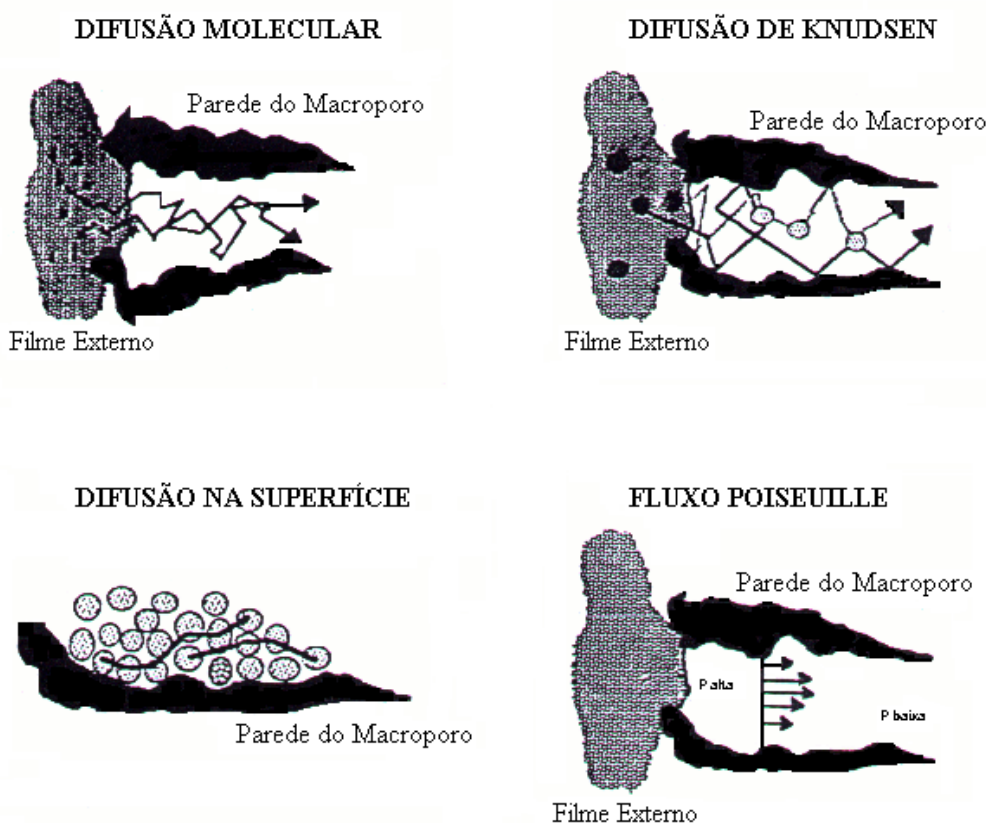


Figura 2.4 – Mecanismos da difusão nos macroporos (Ruthven, 1996).

Difusão nos Microporos

A resistência à difusão intracristalina, também chamada de difusão configuracional, ocorre nos microporos, região onde o tamanho das moléculas de sorbato se aproxima do tamanho dos poros. O contato adstrito das moléculas com o poro estabelece a atuação dominante dos efeitos estéricos e interações de campo potencial entre os dois meios. Desta forma, o deslocamento das moléculas é caracterizado por saltos entre os sítios em um processo ativado. O comportamento de tal fenômeno estabelece uma forte amarração com a temperatura e concentração do sorbato.

Em muitos casos, a difusão intracristalina é responsável pela seletividade associada aos diversos adsorventes zeolíticos. A migração de moléculas restritas pode influenciar na eficiência de um processo particular, limitando a mobilidade de um tipo de molécula com respeito às outras através do espaço intracristalino, formado pelos canais microporosos, propiciando uma separação seletiva.

Na Figura 2.5, adaptada de Weisz (1973), são apresentadas em perspectiva as relações (difusividade/tamanho do poro) e (energia de difusão/tamanho do poro) para zeólitas e peneiras moleculares. Observa-se que a região de difusividade intracristalina ocorre para zeólitas com abertura de poros entre 0,3 e 0,9 nm. A ordem de magnitude da difusividade para esta região encontra-se na faixa de 10^{-8} a $10^{-18} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

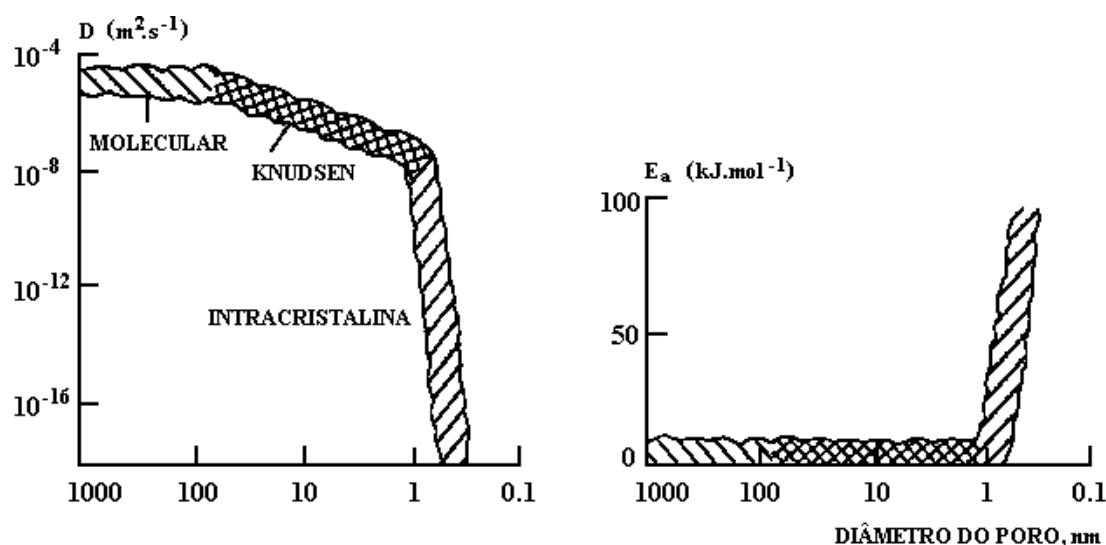


Figura 2.5 – Efeito do diâmetro do poro na difusividade
e na energia de difusão (Weisz, 1973).

2.2 – ADSORVENTES

A adsorção é proporcional à área de interface líquido-sólido, de modo que as quantidades adsorvidas só são significativas quando o sólido apresentar uma elevada superfície específica. Entretanto, para um processo adsortivo, não basta um adsorvente apresentar apenas uma elevada área de superfície. Segundo Guo *et al.* (2000), um adsorvente usado no processo industrial deve possuir alta capacidade de adsorção, com alta seletividade, alta taxa de adsorção e dessorção para o componente adsorvido, vida longa e estabilidade sob condições operacionais. Isto ocorre no caso de sólidos finamente divididos ou com um sistema de poros bem desenvolvido. Uma boa representação destas características é encontrada nos adsorventes zeolíticos (Cavalcante Jr *et al.*, 1995; Ruthven *et al.*, 1991; Goddard e Ruthven, 1986a; Wu *et al.*, 1983).

2.2.1 – Zeólitas

As zeólitas são alumino silicatos cristalinos cuja estrutura compõe-se de uma rede de tetraedros AlO_4^{-5} e SiO_4^{-4} . Uma característica marcante destes adsorventes é que os tetraedros se ligam de modo a formar uma estrutura contendo canais e cavidades, com dimensões da ordem de alguns angstroms. Entretanto, a presença do grupo AlO_4 apresenta um excesso de cargas negativas e a estrutura é compensada eletronicamente por íons positivos (K^+ , Na^+ , H^+ , etc.). Estes cátions de compensação possuem grande liberdade de movimento, permitindo a troca iônica e a desidratação. Os diferentes arranjos tetraédricos e a presença de diferentes cátions de compensação resultam na formação de canais e cavidades de diferentes configurações os quais formam diferentes tipos de zeólitas (Duncan, 2001). Esta rede porosa é também responsável pela elevada superfície específica interna das zeólitas.

Sua estrutura cristalina ordenada lhes confere uniformidade às dimensões de seus poros e por esta razão, são capazes de selecionar as moléculas que, por sua forma e tamanho, podem ter acesso ao sistema poroso. O fato das dimensões dos poros desses materiais impedirem que moléculas maiores que eles penetrem no seu interior distingue as zeólitas de outros materiais porosos, tais como os carvões e a alumina ativados, que, em geral, apresentam poros com distribuição dispersa de tamanho.

Dependendo do tamanho dos poros, as zeólitas podem ser classificadas como sendo de poros pequenos, médios ou grandes. A seguinte classificação de poros foi adotada pela IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry):

microporos < 20 Å

mesoporos 20 – 500 Å

macroporos > 500 Å.

Além das diferenças de tamanho de poro, os canais zeolíticos apresentam diferentes configurações de sistema. De acordo com Monteiro (1995), as configurações podem ser: unidimensional – neste caso os canais não se interceptam; bidimensional – dois tipos de canais se interceptam, os quais podem ter ou não as mesmas dimensões; tridimensional – canais em três direções que se interceptam. No caso tridimensional, todos os canais podem ter as mesmas dimensões, independentemente da direção, ou os canais em pelo menos uma das direções têm dimensões diferentes dos demais.

2.2.2 – Zeólita Y

As zeólitas do tipo Y são caracterizadas pela presença de pequenos microporos dentro de seus cristais. São extensamente utilizadas como adsorventes seletivos na separação e purificação de hidrocarbonetos devido à sua alta atividade e seletividade, aos poros estritamente regulares, à sua estabilidade térmica e à possibilidade de regeneração de adsorventes desativados.

A seletividade dos hidrocarbonetos pela zeólita Y ocorre por diferença de tamanho molecular, conduzindo assim, a um efeito de peneiramento molecular. Vários trabalhos reportam estudos de difusão de hidrocarbonetos utilizando zeólitas. Fujikata *et al.* (1998) determinam a difusividade intracristalina para hidrocarbonetos aromáticos e parafínicos em zeólitas do tipo Y compensadas por íons de hidrogênio. Masuda *et al.* (1996), utilizando o mesmo tipo de adsorvente, estudam a difusividade intracristalina de hidrocarbonetos submetidos a altas temperaturas.

A estrutura da zeólita Y, a qual é obtida sinteticamente, pode ser descrita como uma combinação de anéis duplos de seis membros e octaedros truncados dispostos de forma

tetraédrica, como ilustrado na Figura 2.6, apresentada por Monteiro (1995). A célula unitária cristalográfica, que é a menor estrutura capaz de representar a zeólita em questão, consiste de um arranjo de oito cavidades contendo um total de cento e noventa e duas unidades tetraédricas de AlO_4 e SiO_4 .

A zeólita Y possui a formação de dois sistemas de canais tridimensionais. O primeiro consiste das cavidades α ou supercavidades, que se ligam por anéis de 7,4 Å (anéis de 12 membros), entretanto, como resultado da vibração molecular, moléculas com diâmetro crítico de até 9,5 Å podem ser retidas na estrutura do poro. O segundo consiste das cavidades β (sodalita) e α alternadas, separadas por aberturas de 2,2 Å (anéis de 6 membros); este sistema de canais é muito pequeno e não permite o acesso das moléculas.

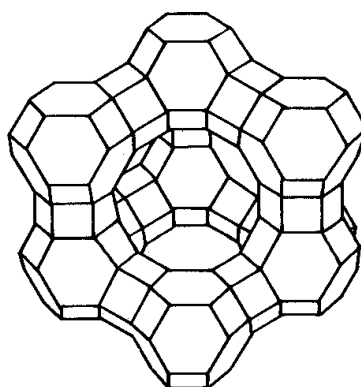


Figura 2.6 – Estrutura cristalina da Zeólita Y (Monteiro, 1995).

De acordo com (Ruthven, 1984), os cristais de zeólita sintetizados comercialmente são muito pequenos, da ordem de 1 a 10 μm . Para um processo de adsorção, isto acarreta em elevada perda de partículas e alta queda de pressão do fluido circulante através do leito, com pouca aplicação em unidades comerciais. Desta forma, para serem utilizados como adsorventes em processos de separação, devem ser aglomerados formando *pellets*

macroporosos de dimensão e resistência mecânica adequadas. Segundo Neves (1995), isto é normalmente obtido pelo uso de uma mistura contendo alumina amorfa como ligante dos cristais de zeólita, formando um *pellet* de estrutura macroporosa, dentro do qual encontra-se a zeólita de estrutura microporosa. Entretanto, a capacidade de adsorção desses agregados depende não apenas do tamanho, mas também da distribuição e fração mássica dos cristais no adsorvente final, das condições de operação e do seu acondicionamento inicial.

2.3 – TÉCNICAS PARA MEDIDAS DE DIFUSÃO E MÉTODO DE ANÁLISE

2.3.1 – Técnicas Para Medidas de Difusão

Uma variedade de técnicas tem sido aplicada para medidas experimentais de difusão em meios porosos. Estas medidas são distintas e seus estudos podem ser por difusão intrínseca ou por difusão transportiva.

A difusividade intrínseca, realizada sob condições de equilíbrio, representa um comportamento difusional ausente do gradiente de concentração, essencialmente, com movimento molecular browniano (Goddard e Ruthven, 1986b). O método de medida mais comum é o NMR (Ressonância Magnética Nuclear).

Para a difusividade transportiva, diferentes técnicas envolvendo o fluxo de sorbato têm sido desenvolvidas. É determinada a partir de medidas de resposta dinâmica para a variação na concentração de sorbato numa coluna de adsorção, usualmente nas condições de adsorção da Lei de Henry para simplificação na interpretação dos dados experimentais.

É de se esperar que as difusividades transportivas sejam independentes da técnica em particular usada. Muitos estudos têm se dedicado a comparações de difusividades utilizando diferentes métodos, com resultados satisfatórios; Shah e Oey (1988), comparando a técnica cromatográfica com a técnica gravimétrica, utilizaram parafinas leves em zeólitas 4A. A mesma comparação foi feita por Hak e Ruthven (1986) utilizando ciclopropano e cis-butenos em zeólitas 5A.

Entretanto, Post (1991) relata uma série de publicações que, utilizando diferentes técnicas para determinação da difusividade intracristalina do benzeno em zeólitas ZSM-5, apresentam resultados com alta inconsistência. Presume-se que estes erros ocorrem devido à contribuição intercristalina na taxa de transporte global ou devido aos efeitos de calor gerados pelo sistema.

As medidas de difusão podem ser feitas sob estado permanente ou estado transiente. As técnicas mais utilizadas são a gravimétrica, baseada na injeção controlada de um sorbato sob aumento de pressão, acompanhando o ganho em massa do adsorvente por meio de uma microbalança (Choudhary e Mayadevi, 1996; Sun *et al.*, 1998); a volumétrica, cujo experimento implica no uso de uma bureta para gases, variando-se o volume do sistema à pressão constante, à medida que a adsorção avança (Nguyen *et al.*, 1998); coluna de comprimento zero, *ZLC*, que consiste no equilíbrio de uma amostra de adsorvente, à temperatura constante, sob um fluxo de sorbato a baixas concentrações em uma corrente contínua de fluido inerte, sendo, em determinado instante, o fluxo invertido para uma corrente de fluido inerte puro; a variação de concentração do sorbato é monitorado ao longo do tempo (Brandani e Ruthven, 1996; Hufton e Ruthven, 1993; Eic e Ruthven, 1988); volume constante, onde a adsorção de uma massa de sorbato pré-definida é medida pela mudança de pressão em um sistema de volume conhecido (Fujikata *et al.*, 1998; Masuda *et al.*, 1996) e a

técnica da cromatografia em pulso (Choudhary e Mantri, 2000; Jama *et al.*, 1997; Hufton *et al.*, 1995), discutida detalhadamente na seção 2.3.2, para a análise experimental e interpretação dos resultados.

Na Figura 2.7, adaptada de Post (1991), é apresentada uma estimativa das faixas de difusividade nos microporos e das técnicas que podem ser utilizadas para medidas em zeólitas com raio cristalino de 1 e 10 μm .

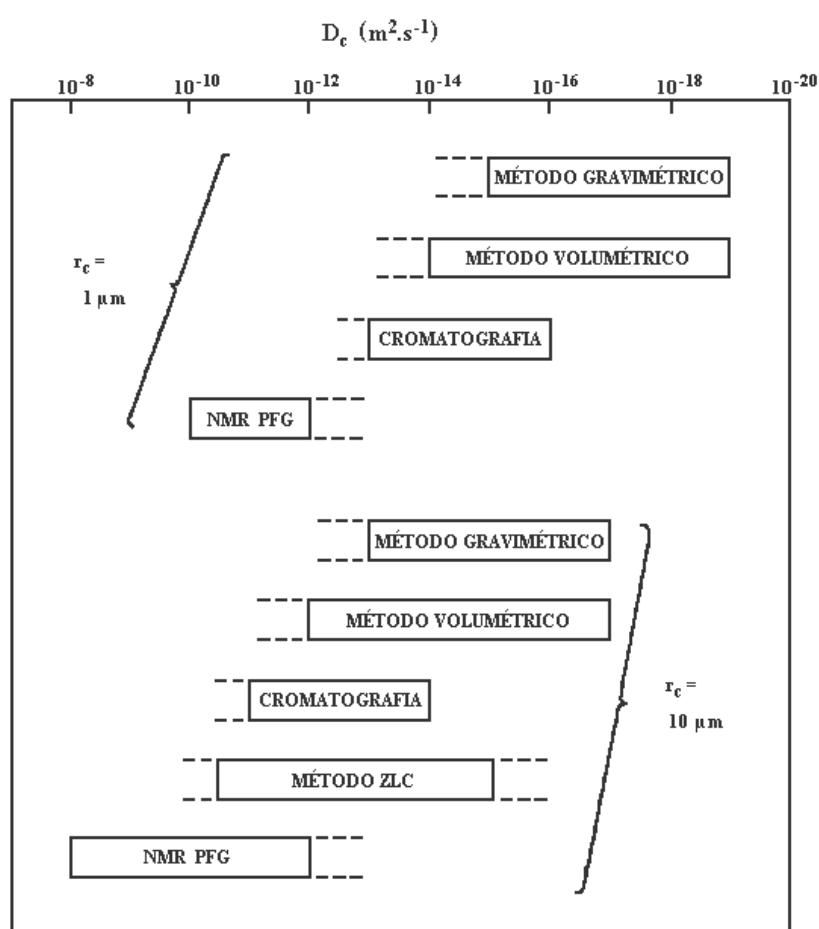


Figura 2.7 – Estimativa da faixa de difusividade usando diferentes técnicas (Post, 1991).

Na Figura 2.8, adaptada de Post (1991), é apresentada para diferentes técnicas, a faixa de tempo característico de difusão, r_c^2/D_c . Esta faixa é estimada considerando os limites

superiores e inferiores de cada técnica. Segundo Post (1991), vários fatores podem ser atribuídos aos limites, tais como, difusão através de macroporos encontrados em *pellets*, dificuldade em manter as condições isotérmicas do sistema e estabilidade do equipamento.

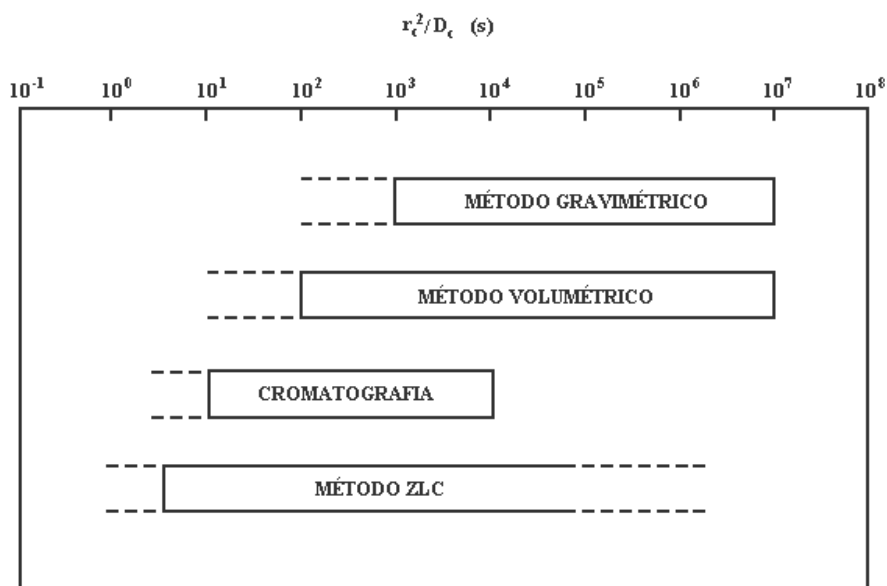


Figura 2.8 – Faixa do tempo característico de adsorção usando diferentes métodos (Post, 1991).

2.3.2 – Técnica da Cromatografia em Pulso

A cromatografia se tornou de grande uso para a separação de substâncias puras de misturas complexas e é amplamente utilizada nas análises difusivas de hidrocarbonetos e produtos derivados de petróleo.

Processos cromatográficos podem ser definidos como técnicas de separação que envolvem transferência de massa entre fases estacionárias e móveis. De maneira mais completa, a técnica baseia-se no princípio da adsorção seletiva.

A Cromatografia Líquida de Alta Eficiência, *CLAE*, ou *HPLC* do inglês *High Performance Liquid Chromatography*, instrumento de análise que hoje tem uso bastante comum, promove a adsorção de líquidos em partículas extremamente pequenas e uniformes para promover alta sensibilidade. Enquanto a solução percola sob alta pressão através da coluna, os componentes individuais da mistura migram em taxas de diferentes velocidades. Este fenômeno ocorre devido às diferentes interações que os componentes individuais da fase móvel apresentam com a fase estacionária.

A cromatografia em leitos empacotados usa atualmente uma grande variedade de adsorventes sólidos, permitindo desta maneira, uma interação manipulada por escolhas de diferentes fases móveis e adsorventes. Como resultado, a *HPLC* adquire um grau de alta versatilidade não achado em outros sistemas cromatográficos com a habilidade de separar facilmente uma ampla variedade de misturas químicas.

Entretanto, além de promover a separação de misturas complexas, uma teoria matemática para descrever as características da eluição cromatográfica foi desenvolvida. Baseada na técnica da cromatografia em pulso, esta teoria é válida para sistemas isotérmicos lineares, tornando-a possível de aplicar para medidas de processos de transporte que acompanham a adsorção em leitos adsorventes.

A técnica da cromatografia em pulso baseia-se na injeção de um pulso de sorbato de volume conhecido na entrada de uma coluna cromatográfica empacotada com partículas adsorventes, transportado por um líquido de arraste, sob condições controladas de temperatura. A resposta ao pulso, na forma de uma curva cromatográfica, com auxílio de um método analítico adequado, fornece informações e permite avaliar o equilíbrio termodinâmico e os parâmetros de transferência de massa. De acordo com Hufton *et al.* (1995), a técnica da cromatografia em pulso é utilizada para medidas de constantes de equilíbrio e difusividades

intracristalinas a baixas concentrações de sorbato. O experimento cromatográfico, ilustrado esquematicamente na Figura 2.9, pode ser utilizado para sistemas tanto na fase gás, como na fase líquida.



Figura 2.9 – Experimento cromatográfico.

Em um sistema cromatográfico, o alargamento do pico de resposta é o resultado dos efeitos combinados de dispersão axial e resistências à transferência de massa, tanto nas partículas do sorbato como nas partículas do meio poroso. Fica, portanto, difícil extrair valores seguros dos parâmetros de todos estes passos da forma de um único pico. Por esta razão, experimentos a diferentes valores nas condições de operação, como velocidade da fase fluida, tamanho das partículas adsorventes e temperatura, são desejáveis para, desta forma, determinar os parâmetros difusionais (Suzuki, 1990).

A cromatografia em pulso é uma técnica que permite fazer análises de difusão rápida. Nestas circunstâncias, efeitos tais como as resistências à transferência de massa e dissipação de calor tendem a mascarar os resultados de difusividade intracristalina. Entretanto, a técnica cromatográfica oferece uma vantagem significativa. Devido ao sistema estar em fluxo, a velocidade de fluido ser suficientemente alta e haver a presença de um excesso de inerte, os efeitos tornam-se menos pronunciados, podendo, inclusive, ser reduzidos a níveis insignificantes.

Vários estudos aplicando a técnica da cromatografia em pulso são encontrados na literatura; Boulicaut *et al.* (1998) e Marra Jr. (1991) mostram a adoção desta técnica para líquidos, permitindo previsões de equilíbrio de adsorção. Da mesma forma, Gonçalves (2001) estuda a difusão de hidrocarbonetos em zeólitas do tipo Y. Broughton *et al.* (1970) e Seko *et al.* (1979) mostram a separação de xilenos por adsorção utilizando correntes líquidas. Utilizando zeólitas do tipo Y, Carrà *et al.* (1982) também estudam a separação por adsorção dos isômeros de xileno com variações nos parâmetros de equilíbrio, tais como, fluxo de alimentação, temperatura do leito e volume de injeção dos sorbatos. Jacobson *et al.* (1984) e Ma *et al.* (1988) fazem estimativas de difusão líquida intraparticular. Hufton *et al.* (1995) estudam a difusão de hidrocarbonetos aromáticos e olefinas a baixas concentrações de sorbato.

Como apresentado na Figura 2.8, a aplicação da técnica da cromatografia em pulso é limitada. De acordo com Post (1991), o limite inferior do tempo característico de difusão, r_c^2/D_c , é alcançado quando a dispersão do pico cromatográfico se torna controlada principalmente pela dispersão axial ou outra resistência à transferência de massa (macroporos, filme externo); o limite superior do tempo característico de difusão é alcançado quando a taxa de difusão intracristalina é tão pequena a ponto do pico de resposta não equilibrar durante a passagem do sorbato pela coluna cromatográfica.

2.3.3 – Método dos Momentos

Para a análise quantitativa de um pico cromatográfico, há vários modelos alternativos que avaliam os parâmetros de transferência de massa a partir do método dos momentos. Estes modelos são derivados das expressões fundamentais que expressam os momentos estatísticos

e comparados através da solução matemática com os resultados experimentais da curva de eluição.

Através dos modelos matemáticos desenvolvidos, o método dos momentos permite uma compreensão intuitiva dos efeitos de cada processo de transporte. Utilizado para medir a transferência de massa e as resistências difusionais em adsorventes porosos, o método baseia-se nos momentos estatísticos obtidos dos pulsos de entrada e saída do sistema cromatográfico. As expressões fundamentais que definem os momentos estatísticos são apresentadas por Ruthven (1984):

Primeiro momento:

$$\mu \equiv \bar{t} \equiv \frac{\int_0^{\infty} ct \, dt}{\int_0^{\infty} c \, dt} = -\lim_{s \rightarrow 0} \frac{\partial \tilde{c}}{\partial s} \frac{1}{c_0} \quad (2.3.1)$$

Segundo momento:

$$\sigma^2 = \frac{\int_0^{\infty} c(t - \mu)^2 \, dt}{\int_0^{\infty} c \, dt} = \lim_{s \rightarrow 0} \frac{\partial^2 \tilde{c}}{\partial s^2} \left(\frac{1}{c_0} \right) - \mu^2 \quad (2.3.2)$$

Onde $\int_0^{\infty} c \, dt$, chamado de momento zero (μ_0), representa a área sob a curva de eluição.

Vários modelos para análise de dados cromatográficos baseados nas expressões fundamentais foram desenvolvidos. Kubin (1965) e Kucera (1965) propuseram um modelo matemático, desenvolvido, mais tarde, por Schneider e Smith (1968). Esta formulação avalia

a transferência de massa em colunas empacotadas, representando a difusão de uma coluna com fluxo unidimensional, empacotada com partículas esféricas, considerando o processo de transferência de massa na interface do sólido e no volume dos poros da partícula adsorvente. Entretanto, não representa a transferência de massa para a maioria dos adsorventes comerciais, os quais possuem poros com estrutura bidispersa, constituídos de pequenos cristais microporosos agrupados na forma de *pellets* macroporosos.

Posteriormente, Ma e Mancel (1972) apresentaram um trabalho onde a difusividade efetiva de gases em zeólitas utilizando cromatografia gasosa é resultado da combinação dos termos de difusão nos macroporos e nos microporos, entretanto, sem conhecer a contribuição individual de cada termo.

Expressões, incluindo os termos de dispersão axial e resistências à difusão no filme externo a partícula, nos macroporos e nos microporos, foram estabelecidas por Haynes e Sarma (1973). Utilizando relações entre μ , σ^2 e parâmetros de transferência de massa, a formulação matemática foi desenvolvida para medidas de difusão em colunas de cromatografia empacotadas com partículas de estrutura bidispersa. O modelo foi desenvolvido para sistemas na fase gasosa, entretanto, representa bem a maioria dos sistemas em fase líquida. Aplicando o teorema de van der Laan (1958), para o caso ideal de uma coluna de comprimento L , porosidade ϵ , preenchida com *pellets* (raio R_p , porosidade ϵ_p) compostos por cristais zeolíticos esféricos, uniformes e isotrópicos (raio r_c) submetidos a um pulso de sorbato no regime da Lei de Henry, as expressões analíticas, relacionando os parâmetros de adsorção em termos dos momentos estatísticos do pico de resposta para espécies fortemente adsorvidas, são expressas através do conjunto de Equações (2.3.3) a (2.3.5):

$$\mu = \frac{L}{\varepsilon v} [\varepsilon + (1 - \varepsilon)K] \quad (2.3.3)$$

$$\frac{\sigma^2}{\mu^2} L = \frac{2D_L}{v} + \frac{2\varepsilon v}{(1 - \varepsilon)KK_L} \left[1 + \frac{\varepsilon}{(1 - \varepsilon)K} \right]^{-2} \quad (2.3.4)$$

Para um cromatograma resultante, o primeiro momento, μ , corresponde ao tempo de retenção do sorbato ao meio adsorvente, onde K , apresentado na Equação (2.3.3), é uma medida do equilíbrio de adsorção. O segundo momento, σ^2 , que é resultado dos efeitos combinados de dispersão axial e das resistências à transferência de massa oferecidas pelos microporos e macroporos das partículas e camada limite, fornece informação sobre a difusão e é diretamente obtido pela largura do pico, ou variância.

As resistências oferecidas à transferência de massa na partícula do adsorvente, $1/KK_L$, são exercidas no filme líquido externo à partícula, nos macroporos e nos microporos do adsorvente, de acordo com a Equação (2.3.5):

$$\frac{1}{KK_L} = \frac{R_p}{3k_f} + \frac{R_p^2}{15\varepsilon_p D_p} + \frac{r_c^2}{15KD_c} \quad (2.3.5)$$

A Equação (2.3.4) mostra claramente que a variância dos picos de resposta cromatográfica apresenta contribuição da dispersão axial, entretanto, fazendo medidas a diferentes velocidades de fase móvel, torna possível separá-la dos efeitos de transferência de massa.

Para uma descrição fenomenológica do processo de adsorção cromatográfica, o conceito de pratos teóricos torna-se necessário. A eficiência de uma coluna é considerada

consistente a partir da formação de um grande número de pratos teóricos, *NTP*, nos quais, estágios de equilíbrio entre a fase fluida e as partículas adsorventes devem ser alcançados. Portanto, um prato teórico equivale a um estágio de equilíbrio, ou seja, para cada etapa na qual a molécula atinge o equilíbrio, há formação de um prato teórico. Desta forma, ao longo de uma coluna, quanto maior o número de vezes que as moléculas da fase móvel interagem com a fase estacionária, maior o número de pratos teóricos.

Um fator preponderante para a obtenção de um número considerável de pratos teóricos corresponde a um empacotamento uniforme do leito. Uma diferença ao longo do empacotamento deste leito favorece a formação de variações na porosidade da coluna, aumentando a altura equivalente de pratos teóricos, *HETP*, conseqüentemente reduzindo o *NTP*.

A partir do número de pratos teóricos e do comprimento de coluna *L*, é possível determinar a *HETP*, de acordo com a Equação (2.3.6):

$$HETP = \frac{L}{NTP} \quad (2.3.6)$$

Van Deemter *et al.* (1956) formularam a expressão que calcula aproximadamente a *HETP* para uma coluna cromatográfica. As Equações (2.3.7) a (2.3.10) apresentam a relação:

$$HETP = \frac{A_1}{v} + A_2 + A_3 v \quad (2.3.7)$$

onde

$$A_1 = 1.4D_m \quad (2.3.8)$$

$$A_2 = 2R_p \quad (2.3.9)$$

$$A_3 = \frac{2\varepsilon/(1-\varepsilon)K_L K}{[1 + \varepsilon/(1-\varepsilon)K]^2} \quad (2.3.10)$$

Como apresentado por Ruthven (1984), a *HETP* também pode ser determinada em termos dos momentos estatísticos e do comprimento de coluna, através da Equação (2.3.11):

$$HETP = \frac{\sigma^2}{\mu^2} L \quad (2.3.11)$$

2.3.4 – Efeitos de Perda de Carga e Dispersão Axial

A técnica cromatográfica apresenta efeitos que afetam a eficiência na hidrodinâmica de uma coluna cromatográfica. Os principais efeitos são a perda de carga e a dispersão axial.

Para o projeto adequado de um sistema de escoamento, a perda de carga, influenciada por variáveis como velocidade do fluido, tamanho da partícula adsorvente e dimensões do leito, é de real importância. Dentre as várias expressões propostas para representar a perda de carga ao longo de um leito empacotado, Ruthven (1984) cita a Equação de Ergun:

$$\Delta p = \rho_f (\varepsilon v)^2 \left(\frac{L}{2R_p} \right) f \quad (2.3.12)$$

onde

$$f = \left(\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon^3} \right) \left[\frac{150(1 - \varepsilon)}{Re} \right] + 1.75 \quad (2.3.13)$$

Quanto à dispersão axial, seu efeito é indesejável, pois reduz a eficiência da coluna; ocorre quando um fluido percola através de um leito empacotado. Como o coeficiente de dispersão axial é função da velocidade, seu valor é calculado a partir do número de Peclet.

Para o cálculo do coeficiente de dispersão axial pode-se empregar o número de Peclet expresso de duas formas diferentes, Pe_r e Pe_f . O Pe_f usa como comprimento característico o comprimento da coluna, enquanto o Pe_r usa como comprimento característico o diâmetro da partícula. Uma relação entre os dois tipos de Pe é possível através da relação L/d_p . Experimentalmente, pode-se encontrar o valor de Pe_r através dos valores de μ e σ^2 obtidos das curvas experimentais utilizando-se a Equação (2.3.14) (Levenspiel e Bischoff, 1963):

$$\frac{\sigma^2}{\mu^2} = \frac{2}{Pe_r} - \frac{2}{Pe_r^2} (1 - e^{-Pe_r}) \quad (2.3.14)$$

Cavalcante Jr. (1998) atribui o efeito da dispersão axial, D_L , principalmente a dois mecanismos: a difusão molecular e a mistura turbulenta devido à separação e recombinação dos fluxos ao redor das partículas adsorventes, sendo estimada comumente da seguinte forma:

$$\frac{1}{Pe_r} = \frac{D_L}{2vR_p} = \gamma_1 \frac{D_m}{2vR_p} + \gamma_2 \quad (2.3.15)$$

onde γ_1 e γ_2 são constantes que representam a dependência da porosidade do leito (γ_1) e a turbulência do sistema (γ_2). A dispersão axial é, portanto, relacionada com a difusividade molecular, D_m , a velocidade, v , e o raio da partícula, R_p .

A dispersão axial pode também ser obtida pela aplicação do método dos momentos. Para diferentes velocidades de fase fluida, o termo de dispersão axial, independente dos termos de resistência à difusão, é obtido graficamente a partir da Equação (2.3.4).

CAPÍTULO III – METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Neste capítulo é apresentada a caracterização do adsorvente utilizado nos experimentos, através de análises de propriedade física e química. Em seguida, são descritos os instrumentos de análise utilizados no presente trabalho e a aplicação típica da técnica cromatográfica. Finalizando o capítulo, são apresentados os procedimentos de análise dos dados de equilíbrio e cinética de adsorção, a determinação dos parâmetros experimentais de do sistema e a representação do modelo matemático para o presente processo de adsorção.

3.1 – CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

O adsorvente utilizado foi a zeólita do tipo Y comercial *pelletiza*, fabricada pela Degussa S/A e gentilmente fornecida pela COPENE – Petroquímica do Nordeste S/A.

As análises de propriedade física e química para caracterização do adsorvente são necessárias para o estudo de equilíbrio e cinética de adsorção.

3.1.1 – Determinação do Diâmetro Médio do *Pellet* e do Cristal Zeolítico

Para determinação do diâmetro médio do *pellet* escolheu-se aleatoriamente 100 partículas da amostra. As medidas foram realizadas com auxílio de um micrômetro analógico com precisão de 0,01 mm. O diâmetro médio das partículas foi calculado por meio de uma função matemática baseada na distribuição gaussiana. Na distribuição gaussiana, os eventos

mais extremos (mais perto dos níveis máximo ou mínimo) são menos prováveis do que os eventos intermediários (mais próximos ao ponto central da escala).

O diâmetro médio do cristal zeolítico foi determinado através de medidas realizadas em Microscópio Eletrônico de Varredura, modelo XL 30 PHILIPS, que permite a obtenção de informação estrutural e química de amostras através da interação de um feixe de elétrons colimados com a amostra, gerando partículas e radiação que são usadas para formar uma imagem ampliada e realizar análise química do material de interesse.

3.1.2 – Determinação da Massa Média das Partículas

A determinação da massa média das partículas adsorventes foi realizada com a pesagem de 1000 *pellets*, previamente ativados para remoção da umidade, aplicando a Equação (3.1). Para este fim, utilizou-se uma balança analítica da marca Mettler Toledo modelo AB204-S, com precisão de 0,1 mg.

$$M_p = \frac{M_T}{n} \quad (3.1)$$

3.1.3 – Determinação da Massa Específica Real e Aparente do Adsorvente

As propriedades físicas, tais como massa específica real e massa específica aparente da partícula foram determinadas através da técnica de picnometria.

Esta técnica consiste em promover o contato do adsorvente com um líquido de densidade conhecida, durante um tempo suficientemente longo, a fim de que o líquido penetre

em todos os poros do adsorvente (macro e mesoporos da estrutura do *pellet* e microporos da estrutura cristalina da zeólita).

Para determinação da massa de líquido, M_L , preenche-se o picnômetro de volume conhecido, pesa-se o conjunto picnômetro mais líquido, e por diferença de pesagem, determina-se a massa de líquido.

Em seguida, faz-se o contato do material poroso (de massa conhecida e previamente tratado termicamente, M_p) com o líquido, durante um tempo suficientemente longo, a uma temperatura conhecida, a fim de permitir a penetração deste líquido nos poros do adsorvente. Após o nível de líquido não mais variar, completa-se o picnômetro com o líquido e pesa-se o conjunto, determinando-se a massa final de líquido, M_{Lf} , presente no picnômetro.

A relação entre a massa final e inicial de líquido e a massa específica do líquido (na temperatura em que foi realizado o experimento) fornece o volume efetivamente ocupado pelo sólido, expresso pela Equação (3.2):

$$V_s = \frac{(M_L - M_{Lf})}{\rho_L} \quad (3.2)$$

Através da relação expressa pela Equação (3.3), calcula-se a massa específica real do sólido:

$$\rho_s = \frac{M_p}{V_s} \quad (3.3)$$

Foi utilizada água como líquido de contato entre os poros do adsorvente devido ao seu pequeno diâmetro molecular, permitindo, desta forma, sua penetração em todos os poros (macroporos e mesoporos do *pellet* e microporos do cristal) do adsorvente.

A massa específica aparente é determinada relacionando a massa de sólidos com o volume aparente de sólidos. Gonçalves (2001), utilizando o mesmo adsorvente, determinou a massa específica aparente considerando as partículas totalmente esféricas. Desta forma, para uma partícula, o volume aparente é calculado pela seguinte equação:

$$V_{ap} = \frac{\pi d_p^3}{6} \quad (3.4)$$

Adotando este método, o presente estudo apresentou uma massa específica aparente maior que a massa específica real, indicando uma avaliação contraditória. Entretanto, este desvio pode ser justificado pela irregularidade geométrica das partículas. Adotou-se então a mesma técnica aplicada para determinação da massa específica real (picnometria), porém, com avaliação do volume de sólidos instantâneo, ou seja, as medidas foram feitas antes que houvesse a penetração do líquido nos poros do adsorvente.

A relação da massa de sólidos com o volume aparente de sólidos resulta na massa específica aparente:

$$\rho_{ap} = \frac{M_p}{V_{ap}} \quad (3.5)$$

3.1.4 – Determinação da Área Superficial e do Volume de Microporos do Adsorvente

A área superficial e o volume de microporos do adsorvente foram obtidos por meio de um analisador de superfícies, Autosorb-1, pela construção de uma isoterma de adsorção que é obtida através da adsorção física da mistura de gases nitrogênio e hélio em temperaturas baixas, ou seja, o sólido é refrigerado com nitrogênio líquido para fazer com que o gás seja adsorvido para a medida da área de superfície. Esta área é exatamente calculada se o volume suficiente de gás para cobrir a superfície adsorvente formando uma monocamada for conhecido.

O procedimento mais usado para determinação da área de materiais sólidos é o método de Brunauer-Emmett-Teller (método BET), o qual é baseado no fenômeno de adsorção de um gás a uma dada pressão relativa P/P_0 formando uma monocamada de cobertura na superfície do material adsorvente. O método permite estabelecer uma relação entre a energia de adsorção na primeira camada adsorvida e a magnitude das interações adsorvente/adsorbato. Assim, quanto maior a quantidade de gás adsorvido, maior será a área superficial do adsorvente sob análise.

3.1.5 – Determinação das Frações de Sólido, Microporos e Macroporos da Partícula

A partir da massa específica real e da massa específica aparente, calcula-se a fração de vazios do adsorvente zeolítico:

$$\epsilon_p = \frac{(\rho_s - \rho_{ap})}{\rho_s} \quad (3.6)$$

No entanto, esta fração de vazios é caracterizada por macroporos e microporos. Relacionando o volume específico de microporos com a massa específica aparente, obtém-se a fração de microporos:

$$\epsilon_{\text{microporos}} = \vartheta \cdot \rho_{\text{ap}} \quad (3.7)$$

Uma simples operação expressa a fração de macroporos:

$$\epsilon_{\text{macroporos}} = \epsilon_p - \epsilon_{\text{microporos}} \quad (3.8)$$

3.1.6 – Análise Química do Adsorvente

Através do MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura), detalhado na Seção 3.1.1, fez-se uma análise química da zeólita Y, caracterizando-a quanto à composição mássica e atômica.

3.2 – SISTEMA EXPERIMENTAL UTILIZADO

No presente trabalho foi montado o sistema experimental utilizando um cromatógrafo a líquido, sendo nesta etapa feita a usinagem de conexões e montagem da coluna cromatográfica, implementação do software para aquisição de dados e processamento para obtenção dos parâmetros cromatográficos de interesse e a construção do sistema de controle de temperatura através de uma jaqueta de aquecimento/resfriamento. Foram realizadas

corridas experimentais a diferentes velocidades de fase móvel (iso-octano e metanol), com vazões de alimentação entre 0,25 e 0,75 mL.min⁻¹, aplicando pulsos de 5,0 µL de benzeno e tolueno (sorbatos), com temperaturas na faixa de 10° C à 40° C, operando à pressão de 6,0 atm.

As corridas experimentais foram feitas sempre em triplicatas para diferentes condições de operação. A variação nas condições de operação, tais como velocidade de fase móvel e temperatura, foi realizada para determinação dos parâmetros difusionais. Estas variações são necessárias devido aos efeitos combinados de dispersão axial e resistências à transferência de massa envolvidos tanto nas partículas do sorbato como nas partículas do meio poroso.

Nas Tabelas A1 à A5 do Apêndice A são apresentadas as propriedades físicas e químicas dos eluentes e sorbatos utilizados no presente trabalho.

3.2.1 – Instrumento de Análise

O instrumento de análise utilizado para o desenvolvimento experimental foi um cromatógrafo líquido de alta eficiência, HPLC, da marca CG composto de uma bomba modelo CG 480-E, conectado a um detector UV/Visível modelo CG 437-B. Junto ao sistema, foi acoplado um microcomputador que monitorava as respostas de saída da coluna cromatográfica através de um programa de aquisição de dados. Na Figura 3.1 é mostrado um diagrama esquemático do sistema experimental utilizado.

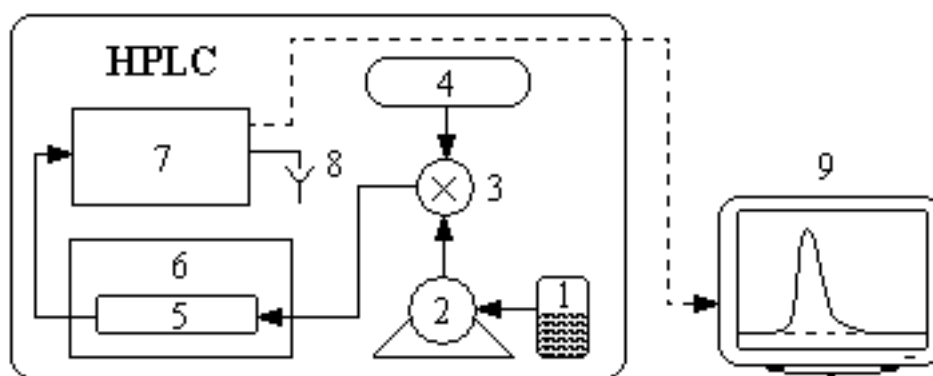


Figura 3.1 – Diagrama esquemático do sistema experimental.

Legenda:

- | | |
|------------------------------|------------------------------------|
| 1 – Reservatório de eluente; | 6 – Jaqueta de aquecimento; |
| 2 – Unidade de bombeamento; | 7 – Detector UV/Visível; |
| 3 – Válvula de injeção; | 8 – Dreno; |
| 4 – Loop; | 9 – Sistema de aquisição de dados. |
| 5 – Coluna cromatográfica; | |

Funcionalmente, este módulo pode ser usado tanto para gerar um fluxo constante quanto para injetar um volume constante. Entre suas características pode-se citar:

- Uma faixa de operação que vai de 0,005 a 5 mL/min no modo fluxo;
- Pressão máxima de 420 bar;
- Loop de 20 μ L.

Nas Figuras 3.2 e 3.3 são apresentadas fotografias do sistema experimental e do cromatógrafo líquido (HPLC).



Figura 3.2 – Fotografia do sistema experimental.

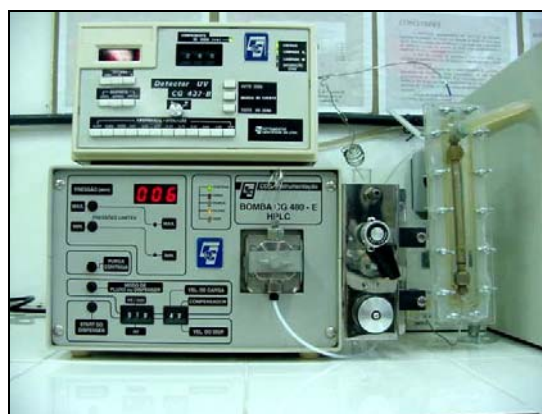


Figura 3.3 – Fotografia do HPLC.

Reservatório de Eluente

No HPLC, a fase móvel é uma variável de grande influência. Dentre as suas propriedades, a fase móvel deve possuir alta pureza, compatibilidade com o detector e baixa viscosidade, dentre outras. Os eluentes utilizados nas corridas experimentais foram o metanol e o iso-octano. Estocados individualmente em recipientes de vidro com capacidade de 1 litro, os eluentes eram previamente filtrados e deaerados em ultrassom por aproximadamente 45 minutos para evitar a formação de bolhas de ar no cabeçote da bomba ou na saída do detector. A deaeração contribui para uma melhor estabilidade de linha básica com detectores de absorvância no ultravioleta em operações com baixo comprimento de onda.

Unidade de Bombeamento

Tecnologicamente, o CG-480 é constituído de uma bomba alternativa de um único pistão de curso constante dotado de um movimento ímpar. O movimento do pistão é feito por

um motor passo a passo controlado por um microprocessador. Este princípio implica em pulsações de fluxo inerentes ao sistema, as quais são atenuadas eletronicamente a níveis residuais muito baixos onde outras bombas usam dois ou três pistões para obterem os mesmos resultados.

Auto-Injetor

Os injetores para sistemas de cromatografia líquida promovem a possibilidade de injetar a amostra (sorbato) dentro do alcance de volume desejado com reprodutibilidade sob alta pressão, minimizando possíveis perturbações de fluxo.

A injeção das amostras era realizada através de uma válvula de duas posições (INJECT e LOAD). A amostra era transferida e completada por meio de uma seringa para um *loop*, em posição “LOAD”. Através de ação manual da válvula para a posição “INJECT”, o *loop* conectava-se à corrente que conduzia a fase móvel à coluna.

Coluna Cromatográfica

A coluna cromatográfica utilizada foi construída a partir de um tubo de aço inoxidável, com 12 cm de comprimento e 0,40 cm de diâmetro interno. Estas dimensões permitem um melhor desempenho entre capacidade de amostra, consumo de fase móvel, velocidade e resolução. A coluna era envolvida por uma jaqueta de aquecimento/resfriamento para controle da temperatura de operação. A jaqueta foi construída, durante o presente projeto, em acrílico, no decorrer da fase de adaptação do equipamento às necessidades experimentais. A temperatura da corrente de troca térmica foi mantida constante através de um banho ultratermostatizado (marca Marconi, modelo MA 184).

Detector UV/Visível

O detector utilizado identificava as amostras (sorbatos) pelo comprimento de onda, podendo ser operado nas regiões ultravioleta e visível. O tolueno e o benzeno são identificados na região ultravioleta, apresentando comprimentos de onda $\lambda=285$ nm e $\lambda=280$ nm, respectivamente.

Sistema de Aquisição de Dados

Um microcomputador, modelo AMD 586 com frequência de 266 MHz, apresentando os terminais específicos para o sistema cromatográfico fazia a aquisição de dados através do programa DDS 1000 (Dani Data Station). O programa é utilizado para aplicação em cromatografia líquida e gasosa, permitindo processar análises de picos cromatográficos.

3.3 – TÉCNICA DE ANÁLISE

Uma corrida cromatográfica consistia na injeção de um pulso de sorbato de volume conhecido, transportado pela fase móvel para uma coluna cromatográfica pré-estabilizada, com fluxo constante e sob condições controladas de temperatura. A resposta cromatográfica era monitorada por um sistema de aquisição de dados, pelo qual, os momentos estatísticos eram medidos. Alguns experimentos preliminares eram necessários para estabilização do sistema. Na Figura B1 do Apêndice B é apresentado uma curva cromatográfica representativa gerada pelo programa de aquisição de dados, DDS-1000.

3.4 – ANÁLISE DE DADOS

Para determinação das constantes de equilíbrio termodinâmico, o primeiro momento estatístico, μ , após correção do volume morto, era plotado contra $L/\varepsilon v$. As constantes de equilíbrio foram obtidas a diferentes temperaturas e volumes de injeção, aplicando a Equação (2.3.3). As difusividades intracristalinas, para as mesmas variações de operação do equilíbrio termodinâmico, foram determinadas com base no segundo momento estatístico, σ^2 , através da Equação (2.3.4), relacionando graficamente a altura equivalente de pratos teóricos, $HETP$, com a velocidade intersticial da fase fluida, v .

A relação entre as constantes de equilíbrio, K , e as temperaturas de análise experimental, T , representadas pela equação de van't Hoff (Equação 2.1.3), permitiu uma estimativa da energia de adsorção para os sorbatos. A energia de adsorção foi determinada a partir do coeficiente angular gerado pelo gráfico de $\ln(K)$ vs $1/T$.

Da mesma maneira, determinou-se a energia de ativação. Linearizando a equação de Eyring, foi traçado um gráfico de $\ln(D_c)$ vs $1/T$, cujo coeficiente angular representa o termo de energia de ativação.

3.5 – PARÂMETROS DETERMINADOS EXPERIMENTALMENTE

Os parâmetros experimentais correspondem ao empacotamento da coluna, medida da porosidade do leito, tratamento térmico do adsorvente, correção do volume morto, escolha do eluente e determinação da dispersão axial.

3.5.1 – Empacotamento da Coluna

Após usinagem dos conectores da coluna para adaptação ao sistema cromatográfico, fez-se o empacotamento dos *pellets* de zeólita no interior do leito. O empacotamento foi feito manualmente, adicionando-se cuidadosamente os *pellets* ao interior da coluna, com impactação suave, para assegurar um empacotamento uniforme. Nas extremidades da coluna foram adaptadas telas metálicas para evitar que o meio adsorvente fosse arrastado pela fase móvel. A massa de adsorvente na coluna foi determinada gravimetricamente, comparando a massa da coluna vazia com a coluna empacotada.

3.5.2 – Porosidade do Leito

A porosidade do leito, ε , pode ser definida como a proporção entre o volume interparticular e o volume do leito:

$$\varepsilon = \frac{V_{\text{leito}} - V_{\text{partículas}}}{V_{\text{leito}}} \quad (3.9)$$

3.5.3 – Tratamento Térmico do Adsorvente

A zeólita Y apresenta alto grau higroscópico. Portanto, para dar início às corridas experimentais, fez-se primeiramente um tratamento térmico no leito de adsorção, aquecendo-o a 350° C por um período de 24 horas, à pressão atmosférica, para remoção da umidade e de contaminantes no adsorvente zeolítico, com posterior climatização em dessecador. Em seguida, a coluna foi conectada ao sistema cromatográfico.

3.5.4 – Correção Para o Volume Morto

O volume morto corresponde ao volume de líquido presente nas linhas do sistema que transportam a fase móvel do injetor ao detector, exceto a coluna. Através de sua determinação é possível saber o tempo real de retenção da amostra ao material adsorvente.

O tempo de retenção em uma corrida experimental, corresponde ao tempo requerido pelo sorbato para fluir do sistema de injeção à célula do detector. Isto pode ser considerado como a soma do tempo gasto pelo sorbato fluindo através da coluna, μ , e através das linhas do sistema, $\mu_{\text{volume morto}}$. Portanto, para um determinado fluxo, o tempo de retenção medido experimentalmente, $\mu_{\text{experimental}}$, pode ser expresso da seguinte forma:

$$\mu_{\text{experimental}} = \mu + \mu_{\text{volume morto}} \quad (3.10)$$

O tempo de retenção correspondente às linhas do sistema é obtido com a remoção da coluna (Figura 3.4) e pode ser diretamente relacionado com o volume morto, V , e a vazão volumétrica, Q , como apresentado na Equação (3.11):

$$\mu_{\text{volume morto}} = \frac{V}{Q} \quad (3.11)$$

E o tempo gasto pelo sorbato fluindo através da coluna passa a ser apresentada da seguinte forma:

$$\mu = \mu_{\text{experimental}} - \frac{V}{Q} \quad (3.12)$$

Conhecidos a vazão e o tempo de retenção com remoção da coluna torna-se fácil determinar o volume morto do sistema. Foram realizadas medidas do tempo de retenção a diferentes vazões, com o injetor conectado diretamente ao detector, através da linha do sistema que transporta a fase móvel.

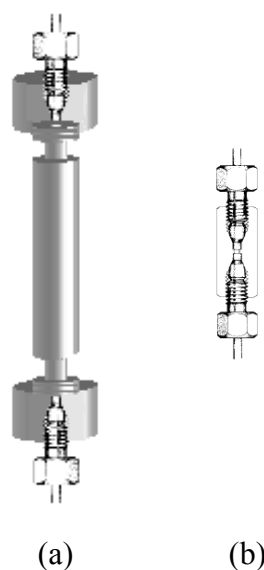


Figura 3.4 – (a) coluna conectada ao sistema, (b) conexão ausente da coluna.

3.5.5 – Escolha do Eluente

Na cromatografia líquida, a fase móvel (eluente) é uma variável de grande influência. Apesar da grande variedade de solventes usados na cromatografia líquida, há várias propriedades comuns:

- Pureza;
- Compatibilidade com o detector;

- Solubilidade com a amostra;
- Baixa viscosidade;
- Ser quimicamente inerte.

O eluente utilizado no presente trabalho foi selecionado através de medidas do tempo de retenção dos sorbatos no adsorvente. Para isto, foram realizadas corridas cromatográficas preliminares utilizando diferentes eluentes (metanol, iso-octano e n-heptano).

3.5.6 – Coeficiente de Dispersão Axial

Os coeficientes de dispersão axial foram obtidos graficamente a partir da Equação (2.3.4), apresentada no Capítulo II e transcrita abaixo:

$$\frac{\sigma^2}{\mu^2}L = \frac{2D_L}{v} + \frac{2\varepsilon v}{(1-\varepsilon)KK_L} \left[1 + \frac{\varepsilon}{(1-\varepsilon)K} \right]^{-2} \quad (2.3.4)$$

onde

$$HETP = \frac{\sigma^2}{\mu^2}L \quad (2.3.11)$$

Para diferentes velocidades da fase fluida, foram gerados gráficos relacionando $HETP.v$ com v^2 . O coeficiente linear dos gráficos representa o termo $2D_L$. Os efeitos de dispersão axial foram determinados para os sistemas iso-octano/benzeno e iso-octano/tolueno variando os parâmetros de concentração e temperatura.

CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados de caracterização do adsorvente zeolítico e dos parâmetros experimentais descritos no Capítulo 3. Também são apresentados os resultados de equilíbrio e cinética de adsorção do benzeno e tolueno em zeólitas do tipo Y, com avaliação dos efeitos do eluente e temperatura do sistema.

4.1 – CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

A zeólita do tipo Y comercial utilizada neste trabalho apresenta uma estrutura bidispersa, formada por cristais com microporos intracristalinos e macroporos extracristalinos, na forma de *pellets* zeolíticos. As Figuras 4.1 e 4.2 mostram, respectivamente, micrografias do *pellet* zeolítico e dos cristais que o formam, obtidas através de um Microscópio Eletrônico de Varredura.

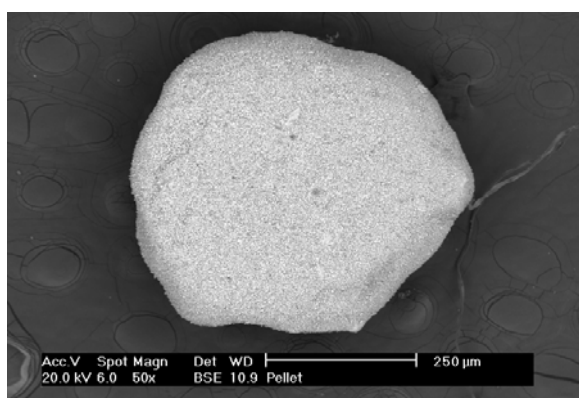


Figura 4.1 – Micrografia de um *pellet* zeolítico.

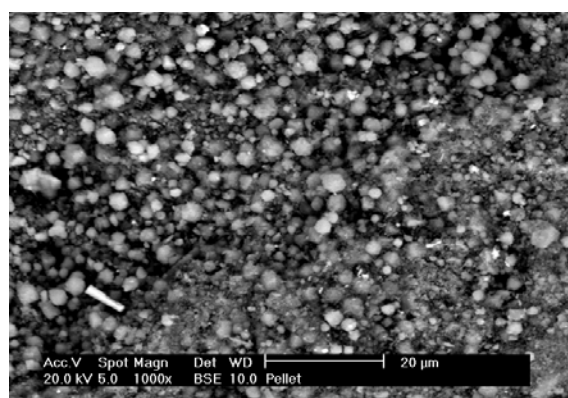


Figura 4.2 – Micrografia dos cristais zeolíticos no interior do *pellet*.

4.1.1 – Propriedades Físicas do *Pellet* e do Cristal Zeolítico

O *pellet* apresentou um diâmetro médio de 0,51 mm e o cristal zeolítico um diâmetro médio de 2,8 μm . Na Figura 4.3 é apresentada a distribuição granulométrica dos *pellets*, calculada por meio de uma função matemática baseada na distribuição gaussiana.

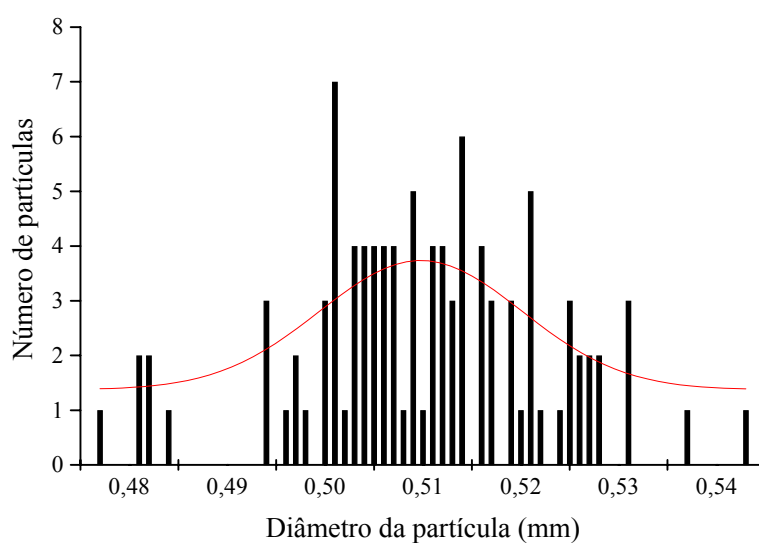


Figura 4.3 – Distribuição granulométrica dos *pellets* zeolíticos.

Na Tabela 4.1 são apresentadas as demais propriedades físicas do adsorvente zeolítico, medidas experimentalmente.

Tabela 4.1 – Propriedades físicas do adsorvente zeolítico.

Massa média do <i>pellet</i> , M_p (g)	$2,75 \times 10^{-4}$
Fração de vazios do <i>pellet</i> , ϵ_p	0,461
Volume específico de microporos, ϑ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	0,205
Área superficial, A ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	405,50
Massa específica real, ρ_s ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	2,811
Massa específica aparente, ρ_{ap} ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	1,516

4.1.2 – Determinação das Frações de Sólido, Macroporos e Microporos da Partícula

Como mostrado na Tabela 4.1, o adsorvente zeolítico apresentou uma fração de vazios de 0,461. No entanto, esta fração é caracterizada por macroporos e microporos. Na Tabela 4.2 são apresentadas as frações de sólido, macroporos e microporos.

Tabela 4.2 – Fração de sólido, macroporos e microporos.

$\epsilon_{\text{sólido}}$	0,539
$\epsilon_{\text{macroporos}}$	0,150
$\epsilon_{\text{microporos}}$	0,311
Total	1,000

4.1.3 – Análise Química do Adsorvente

As zeólitas X e Y apresentam a mesma estrutura cristalina; entretanto, a diferença está na relação Si/Al. De acordo com Kärger e Ruthven (1992), a relação encontra-se na faixa de 1,0 à 1,5 para a zeólita X e 1,5 à 3,0 para a zeólita Y.

Através de análise em MEV, a amostra de zeólita do presente trabalho apresentou uma relação atômica Si/Al = 1,13. Esta relação sugere a presença de uma composição química típica de zeólita X; entretanto, o adsorvente foi *pelletizado* com adição de alumina amorfa como ligante dos cristais de zeólita, mascarando, deste modo, os resultados da análise química. Os resultados são apresentados na Figura 4.4, com os valores expressos na Tabela 4.3. A amostra em estudo apresenta uma presença maior de oxigênio, alumínio e silício, com

características próprias de um composto zeolítico, formado por uma rede de tetraedros AlO_4^{-5} e SiO_4^{-4} . Como o grupo AlO_4 apresenta um excesso de cargas negativas, a estrutura da zeólita é compensada eletronicamente pelos íons positivos Ba^+ , K^+ e Na^+ .

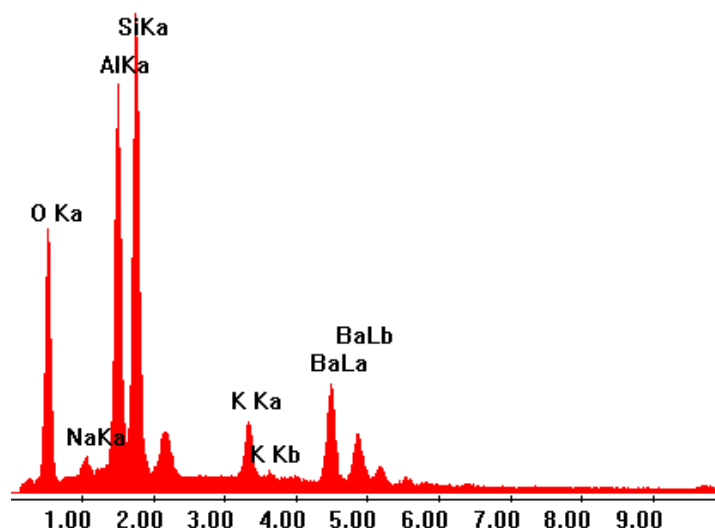


Figura 4.4 – Análise química da zeólita.

Tabela 4.3 – Análise química da zeólita Y.

Elemento	% atômica	% mássica
Oxigênio	56,27	35,62
Silício	19,23	21,37
Alumínio	17,08	18,23
Bário	3,68	20,01
Potássio	2,16	3,34
Sódio	1,57	1,43
Total	100,00	100,00

4.2 – PROPRIEDADES E PARÂMETROS DO SISTEMA

Nesta seção são apresentados as propriedades físicas do leito fixo e os parâmetros do sistema cromatográfico (escolha do eluente e determinação do volume morto) determinados experimentalmente.

4.2.1 – Propriedades Físicas do Leito

Na Tabela 4.4 são apresentadas as propriedades físicas da coluna cromatográfica.

Tabela 4.4 – Propriedades físicas da coluna cromatográfica.

Dimensões da coluna, $L \times d$ (mm)	120 × 4,0
Massa de adsorvente empacotado, m_{TC} (g)	1,3225
Porosidade do leito, ϵ_{leito}	0,42

4.2.2 – Escolha do Eluente

O tempo de retenção é dependente da interação entre o sorbato com a fase móvel e a fase estacionária. Esta interação pode ser controlada tanto pela escolha de diferentes eluentes como de diferentes adsorventes. No presente trabalho foram avaliados diferentes tipos de eluentes (n-heptano, metanol e iso-octano).

O n-heptano apresentou dificuldades quanto à estabilização no sistema cromatográfico. Após 3 horas de circulação, o eluente ainda apresentava instabilidade. Esta instabilidade, inicialmente atribuída ao arraste de impurezas ou bolhas de ar que porventura

estivessem sendo detectadas, não foi eliminada mesmo pela deaeração do eluente em ultrassom.

Ao contrário do n-heptano, o iso-octano e o metanol apresentaram um comportamento estável. A escolha do eluente foi então realizada pelo equilíbrio de adsorção do sorbato. Na Figura 4.5 são apresentados os tempos de retenção do benzeno utilizando metanol e iso-octano como eluentes, sob as mesmas condições de operação, para vazões de fase móvel na faixa de 0,40 à 0,90 mL.min⁻¹.

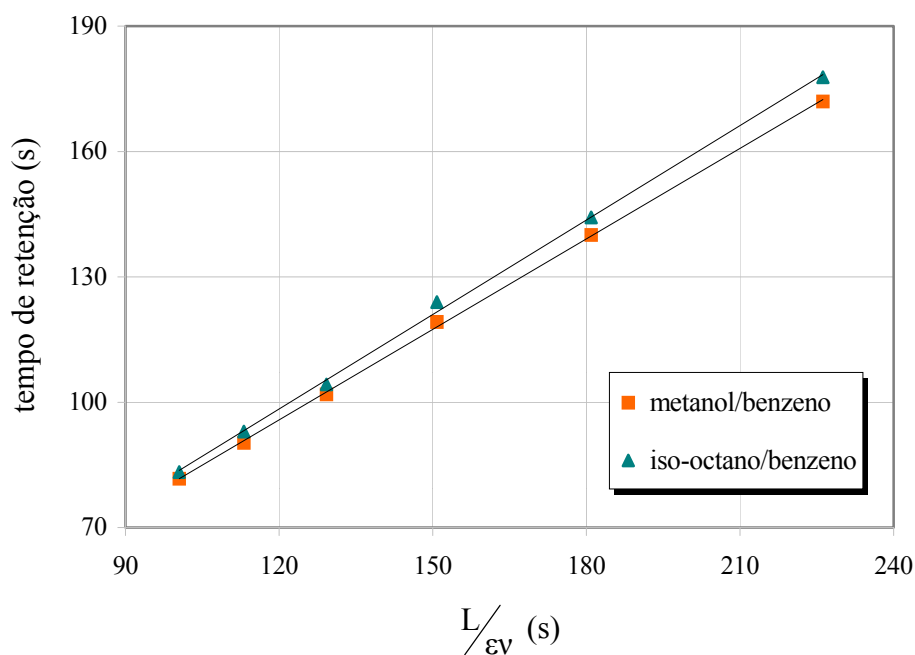


Figura 4.5 – Tempo de retenção para diferentes eluentes.

O tempo de retenção do sorbato no adsorvente pode ser atribuído ao índice de polaridade dos eluentes.

Como observado na Figura 4.5, o benzeno associado ao iso-octano apresenta um maior tempo de retenção sendo, por este motivo, escolhido o iso-octano como eluente para o estudo de equilíbrio e cinética de adsorção dos sorbatos. Este maior tempo de retenção ocorre

devido ao iso-octano, cuja molécula possui baixo índice de polaridade, apresentar uma menor interação com o sorbato (polar). O metanol, com característica altamente polar, possui uma atração maior com o sorbato, arrastando-o dos poros do adsorvente com mais facilidade.

4.2.3 – Volume Morto

Foram realizadas sete corridas cromatográficas na ausência da coluna. Utilizou-se um volume de 5,0 μL de benzeno em metanol (eluente), com o volume morto sendo determinado à partir do volume médio obtido para as diferentes vazões aplicadas ao sistema. As vazões e os tempos de retenção com seus respectivos volumes mortos são apresentados na Tabela C1 do Apêndice C.

O sistema apresentou um volume morto médio de $V=0,253$ mL. Este volume, embora pequeno, se torna significativo diante das baixas vazões aplicadas ao sistema nas análises cromatográficas e ao curto tempo de retenção do sorbato no leito empacotado.

4.3 – EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

Foram levantados dados de equilíbrio para o benzeno e tolueno às temperaturas de 10, 25 e 40°C, aplicando pulsos de 5 μL , com vazões da fase móvel na faixa de 0,25 à 0,75 mL.min⁻¹, operando a pressão de 6,0 atm.

Os gráficos representativos para o benzeno e o tolueno são apresentados nas Figuras 4.6 e 4.7.

A linearidade dos sistemas apresentados pelas isotermas de adsorção indica que as condições de operação do sistema foram realizadas na região da Lei de Henry, a baixas concentrações de sorbato. Observa-se que as constantes de equilíbrio são independentes da velocidade da fase móvel.

Na Tabela 4.5 são apresentadas as constantes de equilíbrio para o benzeno e tolueno, às temperaturas de 10, 25 e 40°C. Como apresentado por Gonçalves (2001), para sistemas em fase líquida, a constante de equilíbrio, K , é de ordem unitária.

Nas Tabelas C2 e C3 do Apêndice C estão relacionados os momentos estatísticos obtidos para o benzeno e tolueno.

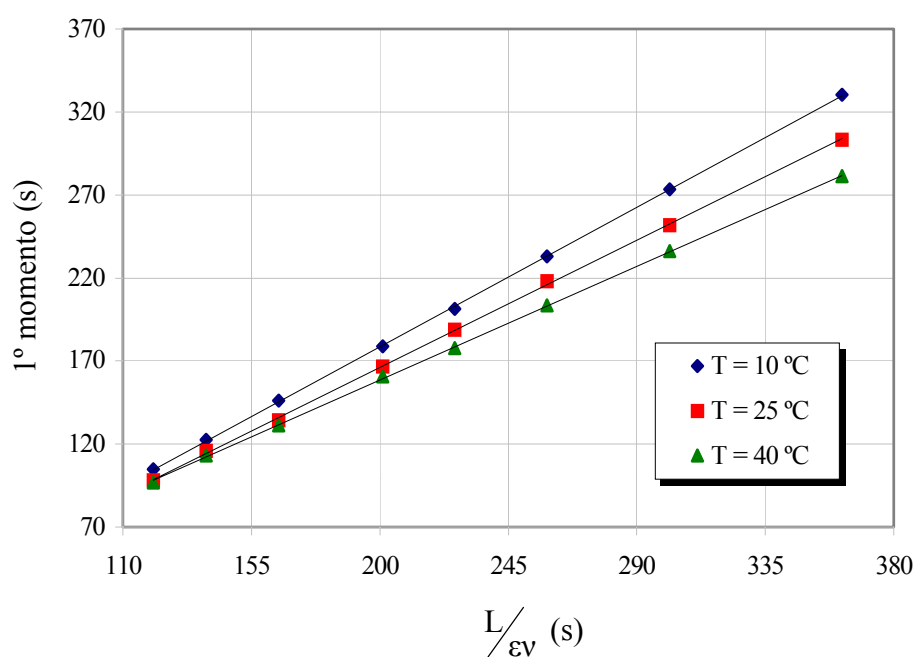


Figura 4.6 – Isotermas de equilíbrio para o benzeno.

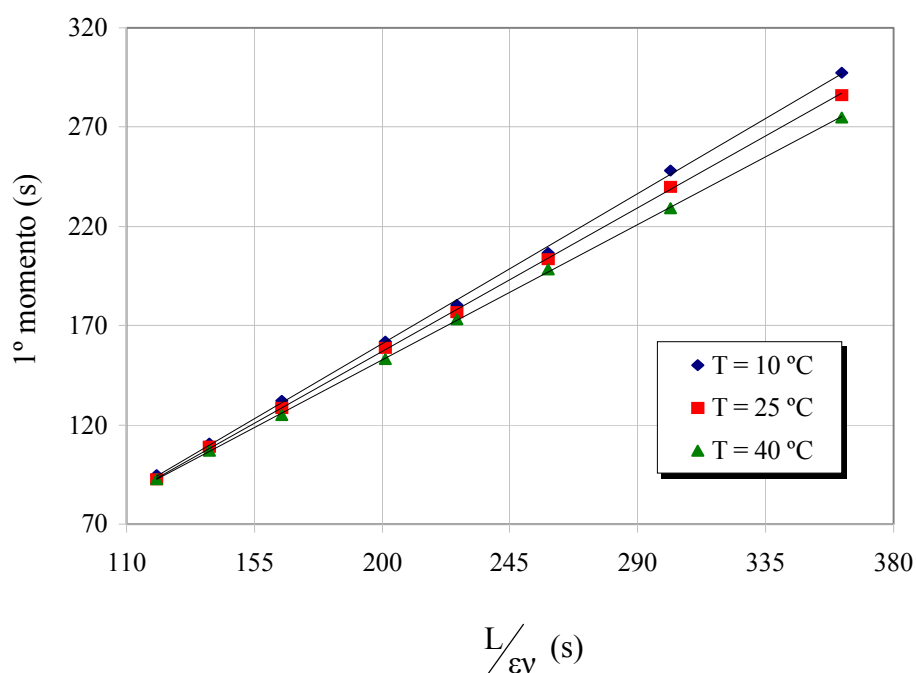


Figura 4.7 – Isotermas de equilíbrio para o tolueno.

De acordo com os resultados da Tabela 4.5, o benzeno apresentou constantes de equilíbrio levemente maiores que o tolueno, ou seja, há uma maior atração relativa da partícula adsorvente pelo benzeno. Embora os dois sorbatos apresentem o mesmo diâmetro crítico molecular (5,75 Å), o benzeno possui um índice de polaridade maior que o tolueno. Este índice de polaridade promove uma interação maior entre o benzeno e o adsorvente zeolítico, cuja estrutura é altamente polar.

Tabela 4.5 – Constantes de equilíbrio de adsorção do benzeno e tolueno.

iso-octano/benzeno		iso-octano/tolueno	
$T, ^\circ C$	K	$T, ^\circ C$	K
10	0,88	10	0,72
25	0,74	25	0,66
40	0,59	40	0,58

Os resultados apresentados na Tabela 4.5 também apontam uma diminuição da constante de equilíbrio com o aumento da temperatura, ou seja, devido ao sistema ser exotérmico, o aumento da temperatura resulta em um decréscimo da constante de equilíbrio.

Os modelos de adsorção física dependem fundamentalmente da temperatura, e em geral a elevação de temperatura provoca diminuição da capacidade de adsorção, devido ao aumento de entropia na camada do adsorvente, ocasionado pela dessorção do sorbato.

A dependência das constantes de equilíbrio com relação à temperatura é correlacionada através da equação de vant Hoff:

$$K = K_0 e^{-\frac{\Delta H}{RT}} \quad (4.1)$$

Linearizando a Equação (4.1), pode-se traçar um gráfico de K vs $1/T$, apresentado na Figura 4.8.

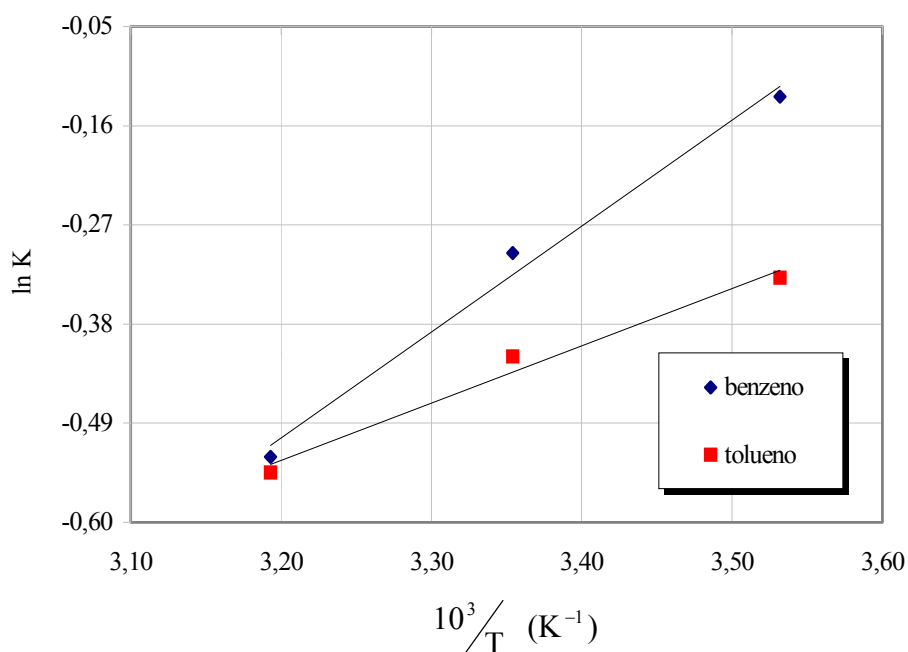


Figura 4.8 – Dependência das constantes de equilíbrio com relação à temperatura.

Os resultados apresentados na Tabela 4.6 mostram uma baixa energia de adsorção para os sorbatos. Esta baixa energia de adsorção indica o fenômeno como sendo de adsorção física. Os valores negativos apontam para um processo de adsorção exotérmico. O fato do processo de adsorção ser exotérmico mostra que os sorbatos são mais fortemente adsorvidos que o eluente.

Tabela 4.6 – Energia de adsorção para o benzeno e tolueno.

Sistema	$-\Delta H, kcal.mol^{-1}$
Iso-octano/benzeno	2,34
Iso-octano/tolueno	1,26

4.4 – CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A cinética de adsorção detalha as resistências oferecidas à mobilidade ou difusividade das moléculas de sorbato na partícula adsorvente, desde a fase líquida externa até nas regiões microporosas do adsorvente. Desta forma, a série de resistências, $1/KK_L$, é caracterizada por resistência no filme externo à partícula, resistência à difusão intercrystalina (macroporos) e resistência à difusão intracrystalina (microporos), como apresentada pela Equação (2.3.5) e transcrita na Equação (4.2):

$$\frac{1}{KK_L} = \frac{R_p}{3k_f} + \frac{R_p^2}{15\varepsilon_p D_p} + \frac{r_c^2}{15KD_c} \quad (4.2)$$

Entretanto, para determinados sistemas, algumas restrições podem ser feitas.

De acordo com Gonçalves (2001), em temperaturas próximas a ambiente, D_p é maior que D_c e, portanto:

$$KD_c \ll \varepsilon_p D_p \quad (4.3)$$

Esta condição torna desprezível a resistência à transferência de massa nos macroporos. Outro fator que pode ser assumido é a predominância do volume de microporos na fração de vazios do adsorvente. Esta validação experimental foi apresentada na Seção 4.1.2.

Segundo Suzuki (1990), para sistemas em fase líquida, a contribuição da resistência à transferência de massa fluido-partícula (filme fluido) pode ser geralmente omitida comparada com a resistência de difusão nos microporos. Para um regime a baixos números de Reynolds, Ruthven (1984) apresenta o número de Sherwood da seguinte forma:

$$Sh \equiv \frac{2k_f R_p}{D_m} \quad (4.4)$$

De acordo com Boulicaut *et al.* (1998), o valor máximo para a resistência no filme externo, $R_p/3k_f$, pode ser estimado assumindo $Sh=2,0$. Desta forma:

$$k_f = \frac{D_m}{R_p} \quad (4.5)$$

Substituindo k_f no termo de resistência ao filme externo apresentado na Equação (4.2), obtém-se a seguinte relação:

$$\frac{R_p}{3k_f} = \frac{R_p^2}{3D_m} \quad (4.6)$$

Desde que, para um sistema líquido, K é de ordem unitária, a difusividade nos microporos é substancialmente menor que a difusividade molecular e o raio do *pellet* próximo ao raio do cristal, a influência da resistência externa pode ser desprezada (Equação 4.7):

$$\frac{R_p^2}{3D_m} \ll \frac{r_c^2}{15KD_c} \quad (4.7)$$

Com estas considerações, o processo se torna praticamente controlado pela difusividade intracristalina e a Equação (4.2) se reduz a Equação (4.8):

$$\frac{1}{KK_L} = \frac{r_c^2}{15KD_c} \quad (4.8)$$

Nota-se que a transferência de massa do sorbato para o adsorvente é fortemente controlada pelo processo de difusão nos microporos devido ao diâmetro das moléculas dos sorbatos. Os cristais zeolíticos apresentam poros com diâmetro (7,3 Å) próximo ao diâmetro molecular dos sorbatos (5,75 Å), criando um contato adstrito entre as moléculas com os poros. Este contato sugere uma atuação dominante dos efeitos estéricos.

Para avaliação dos dados cinéticos, torna-se necessário determinar a contribuição do coeficiente de dispersão axial à *HETP* (altura equivalente de pratos teóricos). O coeficiente de dispersão axial é função da velocidade e seu efeito é indesejável, pois reduz a eficiência da coluna, contribuindo para o aumento da *HETP*. Para sistemas em fase líquida com baixos

números de Reynolds, a dispersão axial é diretamente proporcional à velocidade da fase móvel. Desta forma, como apresentado na Equação (2.3.4), a taxa de contribuição da dispersão axial à HETP se torna constante ($2D_L/v$).

Os coeficientes de dispersão axial dos sistemas iso-octano/benzeno e iso-octano/tolueno foram determinados a diferentes temperaturas, com vazões de fase móvel na faixa de 0,25 à 0,75 mL.min⁻¹. Os valores são apresentados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 – Coeficientes de dispersão axial a diferentes temperaturas.

iso-octano/benzeno		iso-octano/tolueno	
$T, ^\circ C$	$D_L, cm^2.s^{-1}$	$T, ^\circ C$	$D_L, cm^2.s^{-1}$
10	$4,152 \times 10^{-3}$	10	$5,891 \times 10^{-3}$
25	$3,800 \times 10^{-3}$	25	$4,274 \times 10^{-3}$
40	$5,481 \times 10^{-3}$	40	$3,484 \times 10^{-3}$

Os valores apresentados na Tabela 4.7 mostram pequena variação dos termos de dispersão axial para as diferentes associações e temperaturas. De acordo com Boulicaut *et al.* (1998), para um sistema em fase líquida, o termo de dispersão axial é essencialmente independente do sorbato ou temperatura.

O uso de partículas zeolíticas relativamente grandes foi necessário para assegurar um empacotamento uniforme com aceitável baixa dispersão axial. Em colunas empacotadas com pequenos cristais zeolíticos, o termo de dispersão axial tende a ser dominante, não permitindo medir as resistências à transferência de massa com segurança.

Gráficos representativos mostrando a variação da *HETP* com a velocidade intersticial da fase móvel, v , para o benzeno e tolueno são apresentados nas Figuras 4.9 e 4.10.

Conhecidas a porosidade do leito e as constantes de equilíbrio de adsorção, as difusividades intracristalinas podem ser determinadas para diferentes temperaturas, calculadas pelas tangentes às retas das Figuras 4.9 e 4.10, utilizando as Equações (2.3.4), (2.3.11) e (4.8).

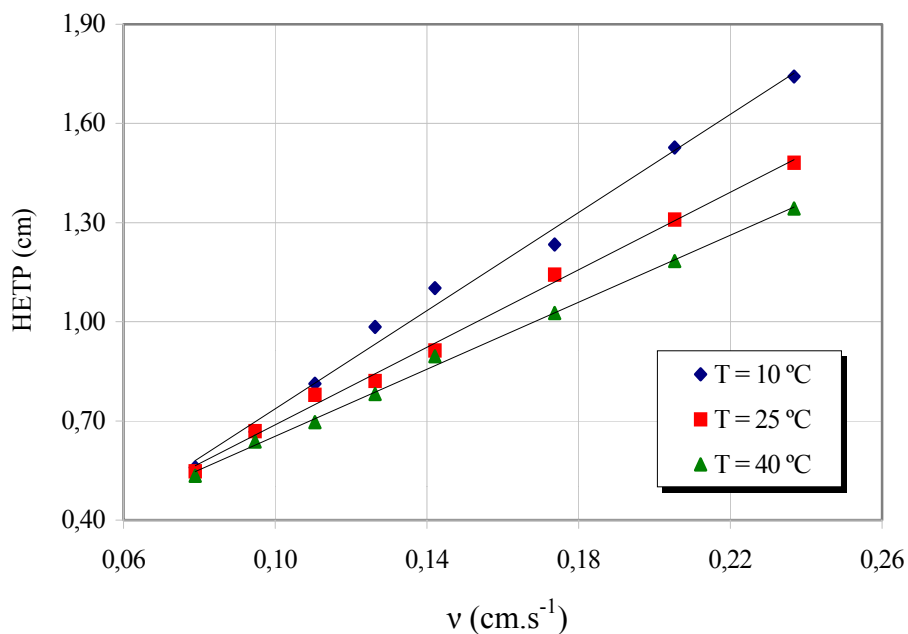


Figura 4.9 – Variação da HETP com a velocidade intersticial para o benzeno.

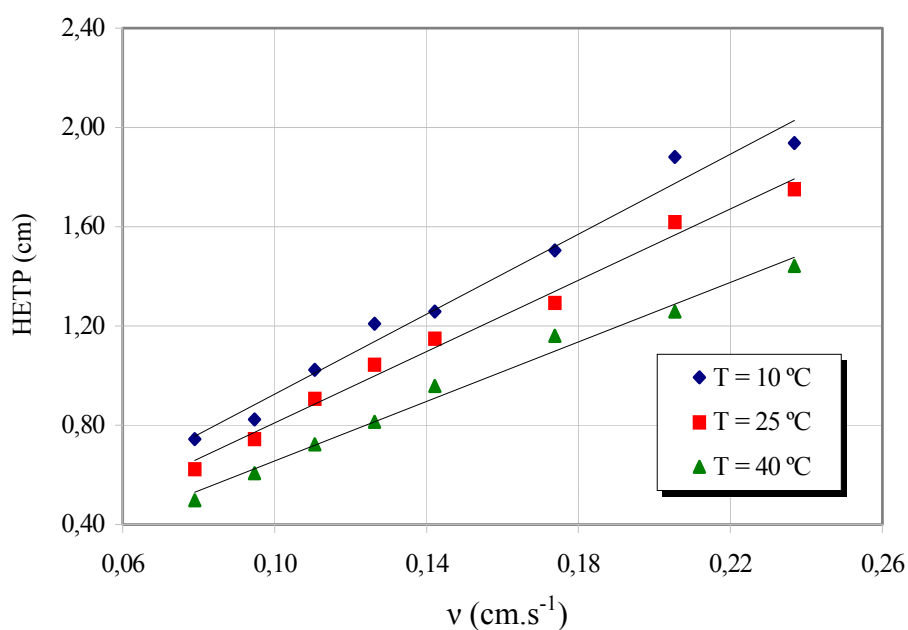


Figura 4.10 – Variação da HETP com a velocidade intersticial para o tolueno.

Embora haja um espalhamento dos pontos experimentais, os gráficos mostram um esperado crescimento linear da *HETP* com a velocidade intersticial, característico de um sistema controlado pelo termo de resistência à transferência de massa.

Devido às constantes de equilíbrio serem relativamente baixas, os valores de difusividade intracristalina líquida, derivados dos gráficos de *HETP* vs velocidade intersticial, podem apresentar grande sensibilidade a desvios. Segundo Boulicaut *et al.* (1998), erros podem acontecer com um fator superior a duas vezes o valor da difusividade medida.

As difusividades intracristalinas com variação de temperatura são sumarizadas na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 – Difusividades intracristalinas para o benzeno e tolueno.

iso-octano/benzeno		iso-octano/tolueno	
<i>T</i> , °C	<i>D_c</i> × 10 ¹¹ , cm ² .s ⁻¹	<i>T</i> , °C	<i>D_c</i> × 10 ¹¹ , cm ² .s ⁻¹
10	8,72	10	7,87
25	10,60	25	8,82
40	12,75	40	10,79

Embora o tolueno e o benzeno apresentem o mesmo diâmetro molecular, a difusividade do tolueno foi menor que a do benzeno. Esta diferença ocorre devido a estericidade das moléculas. Quanto à dependência da temperatura, as difusividades intracristalinas do benzeno e do tolueno apresentaram um aumento esperado; o efeito cinético torna as moléculas mais agitadas, proporcionando uma maior mobilidade. De acordo com Xiao e Wey (1992), para um sistema com variação de temperatura, a difusão em zeólitas é frequentemente apresentada como um processo ativado, representado pela equação de Eyring:

$$D_c = D_c' e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (4.9)$$

onde D_c' representa o coeficiente de difusão sem que houvesse a necessidade do salto energético. Baseado na teoria de Eyring, o movimento molecular ocorre devido à energia vibracional das moléculas. Segundo Cremasco (1998), uma molécula, ao difundir, mantém-se vibrando na sua posição inicial de equilíbrio, devido à energia cinética a ela associada. Quando esta vibração, dependendo da temperatura, for suficientemente elevada, o sorbato salta para uma nova posição de equilíbrio. A energia de vibração deve ser alta o suficiente para vencer a barreira energética, denominada energia de ativação.

Linearizando a Equação (4.9), torna-se possível traçar um gráfico de $\ln(D_c)$ vs $1/T$, cujo coeficiente angular representa o termo de energia de ativação para as difusividades intracristalinas do benzeno e tolueno na zeólita Y. A representação gráfica é apresentada na Figura 4.11.

Na Tabela 4.9 são apresentados os valores de energia de ativação para o benzeno e tolueno. A baixa energia de ativação aponta para uma pequena sensibilidade na difusividade dos sorbatos quanto à variação de temperatura.

Tabela 4.9 – Energia de ativação para o benzeno e tolueno.

Sistema	$E_a, \text{kcal.mol}^{-1}$
Iso-octano/benzeno	2,23
Iso-octano/tolueno	1,84

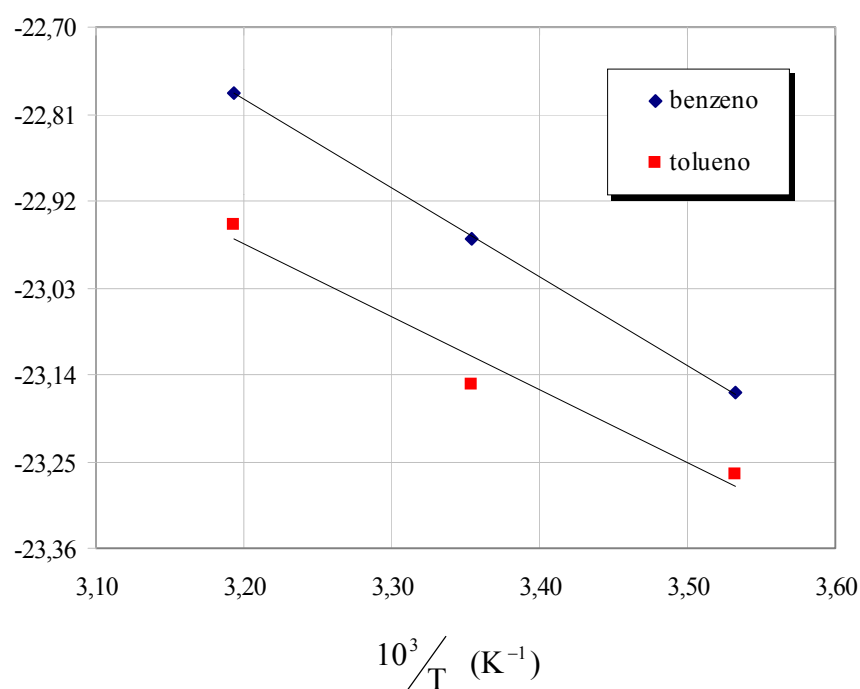


Figura 4.11 – Dependência das difusividades intracristalinas com relação à temperatura.

Na Tabela 4.10 são comparados resultados de difusividade obtidos por outros autores. Os valores são apresentados para diferentes temperaturas, adsorventes e fases de estado.

Tabela 4.10 – Comparações da difusividade do benzeno e tolueno.

Sorbato	Zeólita	Fase	$D \times 10^{11}, \text{cm}^2.\text{s}^{-1}$	$T, ^\circ\text{C}$	Referência
Benzeno	Y	Vapor	210	400	Masuda <i>et al.</i> (1996)
Benzeno	ZSM-5	Líquido	5,3	35	Xiao e Wei (1992)
Benzeno	H-ZSM-5	Líquido	3,09	35	Choudhary <i>et al.</i> (1997)
Tolueno	MFI	Vapor	55	50	Song e Rees (2000)
Tolueno	MFI	Vapor	470	75	Song e Rees (2000)
Tolueno	H-ZSM-5	Líquido	0,79	35	Choudhary <i>et al.</i> (1997)

A discrepância dos valores de difusividade intracristalina apresentados na Tabela 4.10 pode ser devido à contribuição intercristalina na taxa de transporte global ou devido aos efeitos de calor gerados pelo sistema.

Observa-se também um aumento nos valores de difusividade em fase vapor. Este aumento ocorre devido a uma maior mobilidade das moléculas, gerando um maior número de colisões entre estas e as paredes do adsorvente. Esta mobilidade acaba dificultando a entrada das moléculas de sorbato nos canais e cavidades da zeólita.

É de se esperar que a determinação das difusividades transportivas seja independente da técnica em particular usada; entretanto, variáveis de operação tais como temperatura, fase de estado e associações eluente/sorbato, eluente/adsorvente e adsorvente/sorbato são parâmetros que podem influenciar a difusividade intracristalina.

CAPÍTULO V – CONCLUSÕES E SUGESTÕES

A implementação da metodologia para a determinação da difusividade intracristalina em adsorventes zeolíticos por técnicas cromatográficas, utilizando o método dos momentos, foi realizada com sucesso.

A energia de adsorção do sistema, representada pela diferença entre as energias de adsorção do eluente e do sorbato, apresentou valores negativos de -2,34 e -1,26 kcal.mol⁻¹ para o benzeno e tolueno, respectivamente, concluindo-se que há uma afinidade maior do adsorvente pelos sorbatos do que pelo eluente saturado, ou seja, os sorbatos são mais fortemente adsorvidos que o eluente. Logo, o processo de adsorção é considerado exotérmico, resultando em um decréscimo da constante de equilíbrio com o aumento da temperatura. Os valores das constantes de equilíbrio situaram-se na faixa de 0,88 a 0,59 para o benzeno e 0,72 a 0,58 para o tolueno, quando a temperatura passou de 10°C para 40°C. O fato do benzeno e tolueno apresentarem os valores de constante de equilíbrio relativamente próximos significa que o adsorvente tem afinidade semelhante por ambos os sorbatos.

Através da energia de adsorção, pôde-se observar que o processo de adsorção foi governado pela fisissorção. O fenômeno foi envolvido somente por forças intermoleculares relativamente fracas, não havendo alteração química das moléculas adsorvidas e apresentando baixo calor de adsorção.

Quanto à cinética de adsorção, verificou-se que a transferência de massa dos sorbatos para o adsorvente zeolítico é fortemente controlada pelo processo de difusão nos microporos. O fenômeno ocorre devido aos saltos energéticos dos sorbatos nos microporos, levando a um processo ativado dependente da temperatura. A elevação da temperatura provocou um

aumento da difusividade intracristalina, pois o efeito cinético torna as moléculas mais agitadas, proporcionando uma maior mobilidade. Entretanto, a sensibilidade à temperatura foi pequena devido à baixa barreira da energia de ativação, cujos valores foram de 2,23 e 1,84 kcal.mol⁻¹ para o benzeno e tolueno, respectivamente.

Os resultados de difusividade intracristalina determinados para os sorbatos situaram-se na faixa de $8,72 \times 10^{-11}$ a $12,75 \times 10^{-11}$ cm².s⁻¹ para o benzeno e $7,87 \times 10^{-11}$ a $10,79 \times 10^{-11}$ cm².s⁻¹ para o tolueno, nas temperaturas estudadas. A consistência dos dados obtidos foi avaliada através do tempo característico de adsorção, com uma relação média de $r_c^2/D_c = 2 \times 10^2$ s, que se mostrou adequado ao sistema experimental em estudo. Este resultado encontra-se em concordância com os valores da literatura que apresenta limites de operação estimados na faixa de 10 a 10⁴ segundos.

Comparado a valores na fase vapor, verifica-se que o benzeno e o tolueno apresentam menor difusividade em fase líquida.

A disponibilidade de apenas um detector (UV/Visível) limitou as possibilidades de utilização de eluentes e sorbatos, sendo as associações iso-octano/benzeno e iso-octano/tolueno adequadas às condições experimentais.

Fica como sugestão para trabalhos futuros o estudo da difusividade com variação no tamanho de partículas adsorventes, com diferentes porosidades. A partir desta variável, torna-se possível avaliar a contribuição da resistência no filme externo à partícula e à difusão nos macroporos.

Uma extensão ao presente trabalho pode ser dada pela utilização de diferentes adsorventes, como por exemplo, zeólitas do tipo ZSM-5, MFI e X, e diferentes colunas cromatográficas com variações de diâmetro e comprimento. Estas mudanças apresentam diferentes comportamentos quanto ao fenômeno de difusão.

Sugere-se fazer um levantamento de dados de equilíbrio e cinéticos a temperaturas mais elevadas. Outra condição refere-se à avaliação quanto ao volume de injeção dos sorbatos; a concentração de sorbato apresenta efeitos consideráveis no processo de adsorção.

Sugere-se o desenvolvimento de um programa computacional para modelagem e simulação do processo de adsorção para a predição do desempenho da coluna de adsorção sob outras condições operacionais.

Outros hidrocarbonetos poderão ser investigados com a incorporação de um detector por índice de refração no sistema experimental.

CAPÍTULO VI – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BOULICAUT, L.; BRANDANI S.; RUTHVEN, D. M.; Liquid Phase Sorption and Diffusion of Branched and Cyclic Hydrocarbons in Silicalite **Microporous and Mesoporous Materials**, 25, 81-93 (1998).
- BRANDANI, S.; RUTHVEN, D. M.; Analysis of ZLC Desorption Curves for Gaseous Systems **Adsorption**, 2, 133-143 (1996).
- BROUGHTON, D. B.; NEUZIL, R. W.; PHARIS, J. M.; BREARLEY, C. S.; The Parex Process for Recovering Paraxylene **Chem. Eng. Prog.**, 66 (9), 70-75 (1970).
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E.; Adsorption of Gases in Multimolecular Layers **J. Amer. Chem. Soc.**, 60, 309-319 (1938).
- BRUNAUER, S.; DEMING, L. S.; DEMING, W. E.; TELLER, E.; On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases **J. Amer. Chem. Soc.**, 62, 1723 (1940).
- BUARQUE, H. L. B.; CAVALCANTE JR, C. L.; CHIAVONE FILHO, O.; SILVA, N. M.; Termodinâmica da Adsorção Multicomponente: Revisão dos Conceitos e Modelos Fundamentais, In. 2º Encontro Brasileiro sobre Adsorção, 1998, Florianópolis, Santa Catarina, Brasil.
- CARRÀ, S.; SANTACESARIA, E.; MORBIDELLI, M.; STORTI, G.; GELOSA, D.; Separation of Xylenes on Y Zeolites. 3. Pulse Curves and Their Interpretation **Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.**, 21, 451-457 (1982).
- CAVALCANTE JR, C. L.; *Separação de Misturas por Adsorção: dos Fundamentos ao Processamento em Escala Comercial*, Tese submetida ao concurso público para Professor Titular do Departamento de Engenharia Química da UFC – Universidade Federal do Ceará, T CAVA Sepa R 0001, 1998, 188p.

- CAVALCANTE JR, C. L.; EIC, M.; RUTHVEN, D. M.; OCELLI, M. L.; Diffusion of n-Parafins in Offretite-Erionite Type Zeolites **Zeolites**, 15 (4) 293-307 (1995).
- CHIANG, A. S. T.; LEE, C. K.; WU, F. Y.; Theory of Adsorbed Solutions: Analysis of One-Dimensional Systems **J. Am. Chem. Eng.**, 42 (8), 2155-2161 (1996).
- CHOUDHARY, V. R.; MANTRI, K.; Adsorption of Aromatic Hydrocarbons on Highly Siliceous MCM-41 **Langmuir**, 16, 7031-7037 (2000).
- CHOUDHARY, V. R.; NAYAK, V. S.; CHOUDHARY, T. V.; Single-Component Sorption/Diffusion of Cyclic Compounds from Their Bulk Liquid Phase in H-ZSM-5 Zeolite **Ind. Eng. Chem. Res.**, 36, 1812-1818 (1997).
- CHOUDHARY, V. R.; MAYADEVI, S.; Sorption Isotherms of Methane, Ethane, Ethylene and Carbon Dioxide on ALPO-5 and SAPO-5 **Langmuir**, 12, 980-986 (1996).
- CREMASCO, M. A.; *Fundamentos de Transferencia de Massa*, Editora da Unicamp, São Paulo, 1998, 741p.
- DUNCAN, W.; *The Measurement and Modelling of the Intracrystalline Diffusion of Cyclohexane in ZSM-5 Using Zero Length Column Chromatography*, Thesis of Doctor of Philosophy, University of Cape Town, 2001.
- EIC, M.; RUTHVEN, D. M.; Diffusion of Linear Paraffins and Cyclohexane in NaX and 5A Zeolite Crystals **Zeolites**, 8, 472-478 (1988).
- FUJIKATA, Y.; MASUDA, T.; IKEDA, H.; HASHIMOTO, K.; Measurement of the Diffusivities Within MFI- and Y-Type Zeolite Catalysts in Adsorption and Desorption Processes **Microporous and Mesoporous Materials**, 21, 679-686 (1998).
- GODDARD, M.; RUTHVEN, D. M.; Sorption and Diffusion of C₈ Aromatic Hydrocarbons in Faujasite Type Zeolites. II Sorption Kinetics and Intracrystalline Diffusivities **Zeolites**, 6, 283-289 (1986a).

- GODDARD, M.; RUTHVEN, D. M.; Sorption and Diffusion of C₈ Aromatic Hydrocarbons in Faujasite Type Zeolites. III Self-Diffusivities by Tracer Exchange **Zeolites**, 6, 445-448 (1986b).
- GONÇALVES, C. V.; *Difusão em Fase Líquida de Hidrocarbonetos em Zeolito Tipo Y*, Dissertação de Mestrado, UFC – Universidade Federal do Ceará, 2001.
- GUO, G. Q.; CHEN, H.; LONG, Y. C.; Separation of *p*-Xylene from C₈ Aromatics on Binder-Free Hydrophobic Adsorbent of MFI Zeolite. I. Studies on Static Equilibrium **Microporous and Mesoporous Materials**, 39 (1-2), 149-161 (2000).
- HAK, N.; RUTHVEN, D. M.; **J. Colloid Interface Sci.**, 112, 164-169 (1986).
- HAYNES, H. W.; SARMA, P. N.; A Model for the Application of Gas Chromatography to Measurements of Diffusion in Bidisperse Structured Catalysts **AIChE J.**, 19 (5), 1043-1046 (1973).
- HEERING, J.; KOTTER, M.; REIKERT, L.; Diffusion and Catalytic Reaction in Zeolite ZSM-5 **Chem. Eng. Sci.**, 37 (4), 581-584 (1982).
- HU, X.; DO, D. D.; Multicomponent Adsorption Kinetics of Hydrocarbons onto Activated Carbon: Effect of Adsorption Equilibrium Equations **Chem. Eng. Sci.**, 47 (7), 1715-1725 (1992).
- HUFTON, J. R.; RUTHVEN, D. M.; Diffusion of Light Alkanes in Silicalite Studied by the ZLC Method **Ind. Eng. Chem. Res.**, 32 (10), 2379-2386 (1993).
- HUFTON, J. R.; RUTHVEN, D. M.; DANNER, R. P.; Adsorption and Diffusion of Hydrocarbons in Silicalite at Very Low Concentration: Effect of Defect Sites **Microporous Materials**, 5, 39-52 (1995).
- JACOBSON, J.; FRENZ, J.; HORVÁTH, CS.; Measurement of Adsorption Isotherms by Liquid Chromatography **J. Chromatog.**, 316, 53-68 (1984).

- JAMA, M. A.; DELMAS, M. P. F.; RUTHVEN, D. M.; Diffusion of Linear and Branched C₆ Hydrocarbons in Silicalite Studied by the Wall-Coated Capillary Chromatographic Method **Zeolites**, 18, 200-204 (1997).
- KARGER, J.; RUTHVEN, D. M.; *Diffusion in Zeolites and Other Microporous Solids*, John Wiley & Sons, New York, 1992, 605p.
- KRISHNA, R.; Multicomponent Surface Diffusion of Adsorbed Species: A Description Based on the Generalized Maxwell – Stefan Equations **Chem. Eng. Sci.**, 45, 1779-1791 (1990).
- KUBIN, M.; Theory of the Chromatography. II. Effect of the External Diffusion and of the Adsorption in the Sorbent Particle **Collect. Czech. Chem. Commun.**, 30, 2900-2907 (1965).
- KUCERA, E.; Contribution to the Theory of Chromatography. Linear Non-Equilibrium Elution Chromatography **J. Chromatog.**, 19, 237-248 (1965).
- LANGMUIR I.; The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica, and Platinum **J. Amer. Chem. Soc.**, 40, 1361-1403 (1918).
- LEVENSPIEL, O.; BISCHOFF, K. B.; Patterns of Flow in Chemical Process Vessels **Advances in Chem. Eng.**, 4, 95-198 (1963).
- MA, Y. H.; MANCEL, C.; Diffusion Studies of CO₂, NO, NO₂ and SO₂ on Molecular Sieve Zeolites by Gas Chromatography **AIChE J.**, 18, 1148-1153 (1972).
- MA, Y. H.; LIN, Y. S.; FLEMING, H. L.; Adsorption and Diffusion of Polar and Nonpolar Liquids in Aluminas by HPLC **AIChE Symp. Series**, 84, 1-12 (1988).
- MARRA JR, W. D.; *Adsorção de Xilenos sobre Zeólitas em Leito Fixo: Interpretação das Curvas Breakthrough*, Dissertação de Mestrado, UFSCar, 1991.

- MASUDA, T.; FUKADA, K.; FUJIKATA, Y.; IKEDA, H.; HASHIMOTO, K.; Measurement and Prediction of the Diffusivity of Y-Type Zeolite **Chem. Eng. Sci.**, 51 10, 1879-1888 (1996).
- MONTEIRO, J. L. F.; Introdução a Peneiras Moleculares, 2º Curso Iberoamericano sobre Peneiras Moleculares, São Carlos, São Paulo, Brasil, 1-18 (1995).
- MYERS, A. L.; PRAUSNITZ, J. M.; Thermodynamics of Mixed-Gas Adsorption **A.I.Ch.E. J.**, 11 (1), 121-130 (1965).
- NASSAR, M. M.; MAGDY, Y. H.; Removal of Different Basic Dyes from Aqueous Solutions by Adsorption on Palm-Fruit Bunch Particles **Chem. Eng. Journal**, 66, 223-226 (1997).
- NEVES, S. B.; *Modelagem de um Leito Fixo de Adsorção para Sistemas Líquido-Sólido*, Dissertação de Mestrado, UFBA – Universidade Federal da Bahia, 1995.
- NGUYEN, C.; SONWANE, C. G.; BHATIA, S. K.; DO, D. D.; Adsorption of Benzene and Ethanol on MCM-41 Material **Langmuir**, 14, 4950-4952 (1998).
- POST, M. F. M.; Diffusion in Zeolite Molecular Sieves **Studies in Surface Science and Catalysis**, Elsevier Science Publishers B. V., 58, 391-443 (1991).
- RUTHVEN, D. M.; *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, John Wiley & Sons, New York, 1984, 433p.
- RUTHVEN, D. M.; EIC, M.; RICHARD, E.; Diffusion of C₈ Aromatic Hydrocarbons in Silicalite **Zeolites**, 11, 647-653 (1991).
- RUTHVEN, D. M.; FAROOQ, S.; KNAEBEL, K. S.; Pressure Swing Adsorption, *VCH Publishers*, New York (1994).
- RUTHVEN, D. M.; Encyclopedia of Separation Technology, 1, Kirk-Othmer Encyclopedia, 1st Ed., John Wiley & Sons, New York (1997).

- SCHNEIDER, P.; SMITH, J. M.; Adsorption Rate Constants from Chromatography **AIChE J.**, 14 (5), 762-771 (1968).
- SEKO, M.; MIYAKE, T.; INADA, K.; Economical p-Xylene and Ethylbenzene Separated from Mixed Xylene **Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.**, 18 (4), 263-268 (1979).
- SHAH, D. B.; OEY, N. K.; Application of Method of Moments to Highly Skewed Responses **Zeolites**, 8, 404-408 (1988).
- SONG, L.; REES, L.; Adsorption and Diffusion of Cyclic Hydrocarbon in MFI-Type Zeolites Studied by Gravimetric and Frequency-Response Techniques **Microporous and Mesoporous Materials**, 35-36, 301-314 (2000).
- SUN, M. S.; TALU, O.; SHAH, D. B.; Adsorption Equilibria of C₅ – C₁₀ Normal Alkanes in Silicalite Crystals **J. Phys. Chem.**, 100, 17276-17280 (1996).
- SUN, M. S.; SHAH, D. B.; XU, H. H.; TALU, O.; Adsorption Equilibria of C₁ to C₄ Alkanes, CO₂, and SF₆ on Silicalite **J. Phys. Chem.**, 102, 1466-1473 (1998).
- SUZUKI, M.; *Adsorption Engineering – Chemical Engineering Monographs; vol. 25*, Kodansha Ltd, Tokyo and Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, 1990, 295p.
- VAN DEEMTER, J. J.; ZUIDERWEG, F. J.; KLINKENBERG, A.; Longitudinal Diffusion and Resistance to Mass Transfer as Causes of Nonideality in Chromatography **Chem. Eng. Sci.**, 5, 271-289 (1956).
- VAN DER LAAN, E.; Notes on the Diffusion-Type Model for the Longitudinal Mixing in Flow **Chem. Eng. Sci.**, 7, 187-191 (1958).
- VAN WELL, W. J. M.; JÄNCHEN, J.; DE HAAN, J. W.; VAN SANTEN, R. A.; Adsorption of Linear Alkanes in the α -Cages and γ -Cages of H-ZK-5 and K-ZK-5¹ **J. Phys. Chem.**, 103, 1841-1853 (1999).
- WEISZ, P. B.; Zeolite – New Horizons in Catalysis **Chem. Tech.**, 3, 498-505 (1973).

- WILSON, E. J.; GEANKOPLIS, C. J.; Liquid Mass-Transfer at Very Low Reynolds Numbers in Packed Beds **Ind. Eng. Chem. Fundam.**, 5 1, 9-14 (1966).
- WU, P.; DEBEBE, A.; MA, Y. H.; Adsorption and Diffusion of C₆ and C₈ Aromatics Using Medium-Pore Zeolites **Zeolites**, 3, 118-122 (1983).
- XIAO, J.; WEI, J.; Diffusion Mechanism of Hydrocarbons in Zeolites – II. Analysis of Experimental Observations **Chem. Eng. Sci.**, 47, 1143-1159 (1992).

APÊNDICE A – PROPRIEDADES DOS SORBATOS E ELUENTES

Tabela A1 – Propriedades físicas e químicas do iso-octano.

Fórmula	C ₈ H ₁₈
Índice de polaridade, I (P)	0,10
Densidade, ρ_L , (g.cm ⁻³)	0,690
Comprimento de onda, λ (nm)	210
Ponto de bolha, T (°C)	99

Tabela A2 – Propriedades físicas e químicas do metanol.

Fórmula	CH ₃ OH
Índice de polaridade, I (P)	6,60
Densidade, ρ_L , (g.cm ⁻³)	0,791
Comprimento de onda, λ (nm)	210
Ponto de bolha, T (°C)	65

Tabela A3 – Propriedades físicas e químicas do n-heptano.

Fórmula	C_7H_{16}
Índice de polaridade, I (P)	0,20
Densidade, ρ_L , (g.cm ⁻³)	0,684
Comprimento de onda, λ (nm)	200
Ponto de bolha, T (°C)	98

Tabela A4 – Propriedades físicas e químicas do benzeno.

Fórmula	C_6H_6
Índice de polaridade, I (P)	3,00
Densidade, ρ_L , (g.cm ⁻³)	0,879
Comprimento de onda, λ (nm)	280
Ponto de bolha, T (°C)	80

Tabela A5 – Propriedades físicas e químicas do tolueno.

Fórmula	C_7H_8
Índice de polaridade, I (P)	2,40
Densidade, ρ_L , (g.cm ⁻³)	0,867
Comprimento de onda, λ (nm)	285
Ponto de bolha, T (°C)	110

APÊNDICE B – CURVA CROMATOGRÁFICA

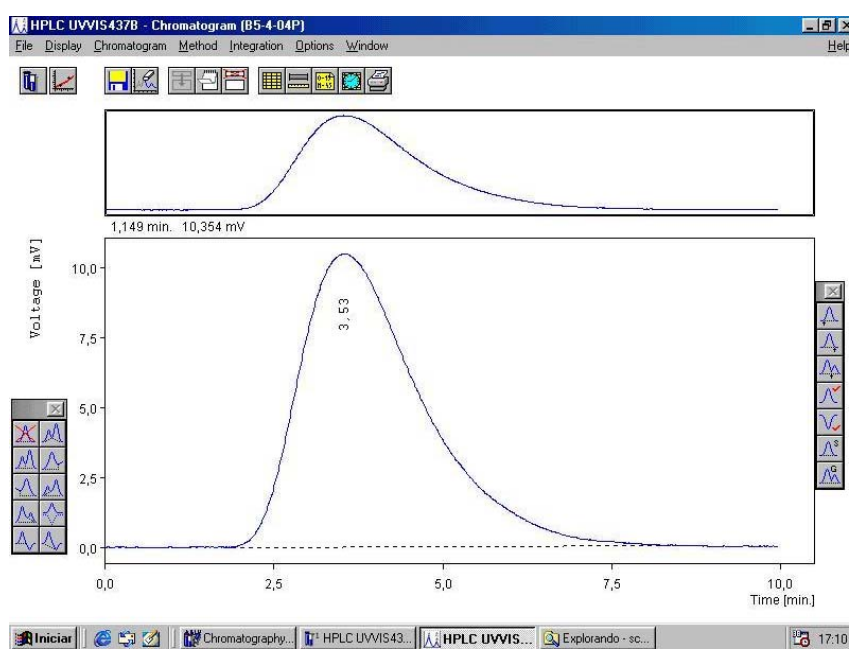


Figura B1 – Curva cromatográfica representativa.

APÊNDICE C – DADOS EXPERIMENTAIS

Tabela C1 – Medidas de volume morto.

$Q, mL.min^{-1}$	μ, min	V, mL
0,40	0,653	0,261
0,50	0,507	0,254
0,60	0,420	0,252
0,70	0,360	0,252
0,80	0,313	0,250
0,90	0,280	0,252
1,00	0,253	0,253

Tabela C2 – Momentos estatísticos para o benzeno.

Vazão $cm^3.min^{-1}$	T = 10 °C		T = 25 °C		T = 40 °C	
	1º Momento	2º Momento	1º Momento	2º Momento	1º Momento	2º Momento
	μ, min	σ^2, min^2	μ, min	σ^2, min^2	μ, min	σ^2, min^2
0,25	6,552	1,4483	6,101	1,2032	5,735	1,0142
0,30	5,422	1,1820	5,064	1,0102	4,800	0,8510
0,35	4,620	1,0431	4,373	0,8802	4,130	0,6902
0,40	4,001	0,9432	3,793	0,6974	3,607	0,5900
0,45	3,550	0,8312	3,350	0,6042	3,248	0,5510
0,55	2,897	0,6210	2,700	0,4884	2,651	0,4213
0,65	2,432	0,5400	2,319	0,4157	2,276	0,3600
0,75	2,082	0,4502	1,970	0,3370	1,950	0,2990

Tabela C3 – Momentos estatísticos para o tolueno.

Vazão $cm^3.min^{-1}$	T = 10 °C		T = 25 °C		T = 40 °C	
	1º Momento	2º Momento	1º Momento	2º Momento	1º Momento	2º Momento
	μ, min	σ^2, min^2	μ, min	σ^2, min^2	μ, min	σ^2, min^2
0,25	6,005	1,5600	5,816	1,2203	5,627	0,9065
0,30	5,005	1,2018	4,866	1,0212	4,687	0,7655
0,35	4,185	1,0347	4,126	0,8902	4,047	0,6815
0,40	3,653	0,9308	3,593	0,7748	3,533	0,5857
0,45	3,270	0,7800	3,150	0,6530	3,120	0,5350
0,55	2,667	0,6210	2,607	0,5070	2,547	0,4321
0,65	2,233	0,5421	2,203	0,4531	2,173	0,3429
0,75	1,915	0,4102	1,890	0,3912	1,880	0,2940

APÊNDICE D – COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO

Tabela D1 – Coeficientes de correlação para as isotermas de equilíbrio de adsorção.

iso-octano/benzeno			iso-octano/tolueno		
	$T, ^\circ C$	R		$T, ^\circ C$	R
Figura 4.6	10	0,9999	Figura 4.7	10	0,9996
	25	0,9998		25	0,9999
	40	0,9999		40	0,9999

Tabela D2 – Coeficientes de correlação para as isotermas de cinética de adsorção.

iso-octano/benzeno			iso-octano/tolueno		
	$T, ^\circ C$	R		$T, ^\circ C$	R
Figura 4.9	10	0,9959	Figura 4.10	10	0,9896
	25	0,9981		25	0,9945
	40	0,9988		40	0,9936

Tabela D3 – Coeficientes de correlação para as retas das Figuras 4.8 e 4.11.

iso-octano/benzeno		iso-octano/tolueno	
	R		R
Figura 4.8	0,9944	Figura 4.8	0,9901
Figura 4.11	0,9999	Figura 4.11	0,9824